TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
PGS, TS. ĐỖ NGỌC UẤN

Giáo trình
VẬT LÝ CHẤT RẮN ĐẠI CƯƠNG



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
PGS. TS. ĐỖ NGỌC UẤN

GIÁO TRÌNH

VẬT LÝ CHẤT RẮN ĐẠI CƯƠNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

Chịu trách nhiệm xuất bản	PGS. TS Tô Đăng Hải
Biên tập	Ngọc Khuê
	Mạnh Hùng
Sửa bài	Mạnh Hùng
Vẽ bìa	Hương Lan

In 800 cuốn, khổ 16cm x 24cm tại Công ty in Hàng không.

Giấy phép xuất bản số: 111 - 42 - 17/12/2002.

In xong và nộp lưu chiểu quý I năm 2003.

LỜI NÓI ĐẦU

Các vật liệu trong tự nhiên hay đang được sử dụng trong đời sống của con người có thể tồn tại ở thể rắn, thể lỏng hoặc thể khí. Do đó vật lý học cũng chia thành các chuyên ngành nghiên cứu sự vận động của vật chất ở ba thể tồn tại trên. Trong đó ngành vật lý chất rắn đóng vai trò quan trọng trong lĩnh vực vật liệu học và nghiên cứu chế tạo các vật liệu mới.

Môn Vật lý chất rắn đại cương nhằm cung cấp kiến thức cơ bản về chất rắn tinh thể cho sinh viên các ngành vật lý và các ngành liên quan tới vật liệu học như vật liệu và công nghệ linh kiện điện tử, luyện kim, địa chất, công nghệ hoá học, cơ khí... Đây là môn học tiếp sau các môn cơ sở khác như vật lý đại cương, vật lý nguyên tử, vật lý thống kê, hoá học v.v..

Vật lý chất rắn thiết lập quan hệ các tính chất của các nguyên tử, phân tử riêng biệt với tính chất quan sát được của các vật rắn. Tinh thể bao gồm vô cùng nhiều các nguyên tử. Các tính chất có thể được giải thích dựa trên các mô hình vật lý đơn giản của chất rắn. Trong thực tế, các tinh thể thực và các chất rắn vô định hình phức tạp hơn nhiều, song giá trị của các mô hình đơn giản không hề thay đổi. Giáo trình này đề cập đến các nội dung sau:

1. *Mô hình cấu trúc tuần hoàn của vật rắn tinh thể. Tinh thể học là một chuyên đề lớn, cần có một môn học riêng. Trong giáo trình này chỉ cung cấp các thuật toán cơ bản mô tả tính tuần hoàn của cấu trúc tinh thể lý tưởng trong không gian thuận và không gian Fourrier làm cơ sở xây dựng các mô hình chất rắn sau này.*

2. *Tóm tắt mô hình cấu trúc của tinh thể thực nhằm giải thích các tính chất cơ học của vật rắn tinh thể. Đây là một lĩnh vực riêng về lý thuyết độ bền, bạn đọc có thể tìm hiểu kỹ hơn ở tài liệu [2].*

3. *Mô hình khí phonon dựa trên cơ sở lượng tử hoá dao động mạng nhằm nghiên cứu các tính chất nhiệt của các chất điện môi.*

4. *Mô hình khí điện tử tự do Fermi nghiên cứu các tính chất nhiệt, tính chất điện của kim loại.*

5. *Các mô hình về cấu trúc vùng năng lượng nghiên cứu các tương tác của điện tử trong tinh thể dẫn tới các khái niệm về vùng cho phép, vùng cấm, mặt*

dẳng năng...và được áp dụng nghiên cứu tính chất tất cả các loại tinh thể, đặc biệt là các tinh thể bán dẫn.

6. *Các tính chất khác như siêu dẫn, áp điện, các tính chất từ cũng được xem xét bằng lý thuyết cổ điển và lượng tử trên cơ sở mô hình cấu trúc tinh thể.*

7. *Mô hình chất rắn vô định hình cũng được hệ thống trong giáo trình này.*

Bạn đọc có thể tìm thấy nhiều tài liệu khác nhau về môn vật lý chất rắn trong và ngoài nước. Cuốn sách này là kết quả kinh nghiệm giảng dạy cho sinh viên chuyên ngành Vật lý kỹ thuật tại trường Đại học Bách khoa Hà nội trong nhiều năm qua trên cơ sở tham khảo các tài liệu hàn lâm của các tác giả nổi tiếng như Ch. Kittel, Blatt... Những tài liệu [1-7] là các giáo trình kinh điển, còn các tài liệu [8,9] được viết đơn giản và dễ hiểu, ít dùng các thuật toán phức tạp.

Tài liệu do chúng tôi biên soạn là giáo trình cho sinh viên đại học, song cũng có thể có ích cho nghiên cứu sinh, học viên cao học và những kỹ sư, cán bộ khoa học trong công tác nghiên cứu vật liệu rắn. Trong tài liệu này chúng tôi dùng các thuật ngữ đã dùng trong môn Vật lý đại cương quen thuộc với sinh viên, nên có thể có những khác nhau về thuật ngữ tiếng việt so với một số tài liệu tiếng Việt khác về vật lý và vật liệu học.

Tác giả xin cám ơn Giáo sư Phùng Hồ đã đọc bản thảo và cho những ý kiến quý báu.

Do xuất bản lần đầu nên khó tránh khỏi các sai sót, mong nhận được các ý kiến đóng góp.

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn.

Tác giả Đỗ Ngọc Uấn

uan@mail.hut.edu.vn

Chương I

CẤU TRÚC TUẦN HOÀN TRONG TINH THỂ

Chương này trình bày về sự sắp xếp các nguyên tử trong tinh thể và mô tả sự sắp xếp này bằng các công cụ toán học cũng như bằng hình vẽ cụ thể. Mục đích của chương này là thấy được sự sắp xếp theo trật tự tuần hoàn của các nguyên tử trong tinh thể, đặc biệt trong một số mạng tinh thể cụ thể. Trong giới hạn của một chương không thể chứa đựng tất cả các kiến thức về tinh thể học.

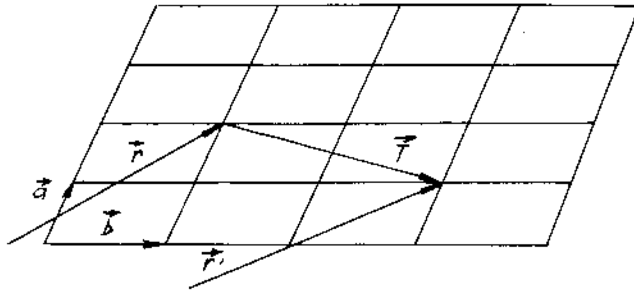
§1. DÃY CÁC NGUYÊN TỬ TUẦN HOÀN

Để mô tả cấu trúc người ta đã đặt ra ngôn ngữ đặc biệt tượng trưng. Tinh thể lý tưởng có thể được xây dựng bằng cách lặp lại không giới hạn những đơn vị cấu trúc giống nhau trong không gian. Một đơn vị như vậy có thể chứa từ một vài nguyên tử tới hàng vạn nguyên tử. Các nguyên tử có thể cùng loại hoặc khác loại. Có thể mô tả cấu trúc tinh thể nhờ phần cơ bản của mạng tinh thể lặp lại trong không gian gọi là các *ô cơ bản*, mỗi điểm của ô này gắn với một nhóm nguyên tử. Nhóm nguyên tử này gọi là *cơ sở*. Các ô cơ bản lặp lại trong không gian và tạo ra *cấu trúc tinh thể*.

1.1. Phép tịnh tiến và mạng tinh thể

Có thể xác định tinh thể lý tưởng như vật thể bao gồm nhiều nguyên tử trong mạng không gian bằng cách dùng các véctơ tịnh tiến cơ sở $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ (hình 1.5) có các tính chất sau: Khi nghiên cứu mạng tinh thể từ một điểm bất kỳ có véctơ toạ độ $\vec{r}$, mạng có cùng dạng như khi nghiên cứu từ điểm $\vec{r}'$ (hình 1.1):

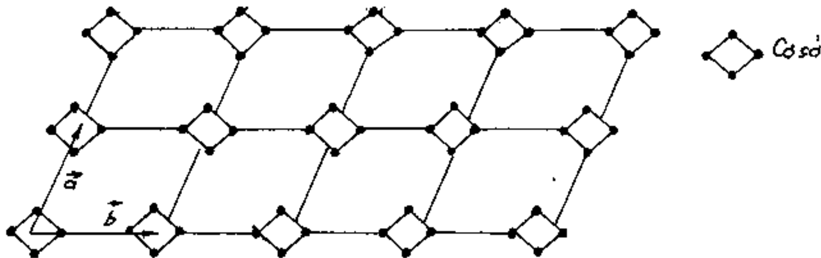
$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (1.1)$$



Hình 1.1. Mạng, véc tơ tịnh tiến cơ sở $\vec{a}$, $\vec{b}$ và véc tơ tịnh tiến $\vec{T}$ trong không gian 2 chiều.

n_1, n_2, n_3 là các số nguyên bất kỳ, các véctơ tịnh tiến cơ sở có thể ký hiệu là $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Tập hợp các điểm xác định bởi biểu thức $\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ trong (1.1) với các giá trị khác nhau của các số n_1, n_2, n_3 xác định mạng tinh thể, đó là sự phân bố đều đặn, tuần hoàn của các điểm trong không gian. Mạng tinh thể là một khái niệm trừu tượng toán học. Cấu trúc tinh thể chỉ được hình thành khi mỗi điểm được tạo thành bằng cách trên và được gắn với một cơ sở (hình 1.2), như vậy:

mạng + cơ sở = cấu trúc tinh thể



Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể 2 chiều: véctơ tịnh tiến cơ sở là $\vec{a}$ và $\vec{b}$, phép quay 180° quanh bất cứ điểm nào đều đưa tinh thể hai chiều trở lại chính nó.

Mạng tinh thể được gọi là nguyên thuỷ còn các véctơ dịch chuyển $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ là các véctơ tịnh tiến nguyên thuỷ. Nếu có hai điểm bất kỳ $\vec{r}$ và $\vec{r}'$, khi quan sát từ các điểm này thì sự phân bố nguyên tử bất kỳ nào cũng có cùng dạng.

Các véctơ tịnh tiến cơ sở thường được chọn làm các véctơ đơn vị của các trục tinh thể.

Trong mạng ba chiều ba véctơ tịnh tiến nguyên thuỷ tạo thành hình hộp với các góc giữa chúng (hình 1.5):

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \qquad (1.2)$$

gọi $\vec{T}$ là véctơ tịnh tiến. Còn $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ hay $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ là các véctơ tịnh tiến cơ sở được xác định theo các trục tinh thể đã chọn. Véctơ tịnh tiến của mạng tinh thể nối bất cứ hai điểm tương đương nào của mạng.

1.2. Tập hợp các phép đối xứng

Khi mô tả cấu trúc tinh thể cụ thể cần: chọn hệ trục toạ độ cho mạng tinh thể đã cho, tìm cơ sở và tập hợp các phép đối xứng nhờ đó có thể dịch chuyển cấu trúc tinh thể song song với bản thân nó.

Các phép đối xứng điểm gồm đối xứng quay và phản xạ gương. Các phép này có thể ứng dụng trong vùng các điểm bất kỳ của mạng hay của các điểm đặc biệt bên trong khối hộp, kết quả là cấu trúc tinh thể trở lại như ban đầu tức là trùng với chính nó. Các phép đối xứng điểm là phép phụ thêm với phép tịnh tiến.

Có thể có các phép phức tạp gồm tịnh tiến + phép đối xứng điểm.

1.3. Cơ sở và cấu trúc tinh thể

Gắn vào mỗi điểm của mạng không gian một cơ sở (gồm 1 hoặc nhiều nguyên tử) thì ta thu được cấu trúc tinh thể. Ví dụ, cơ sở có 1 nguyên tử trong tinh thể khí trơ, nhiều nguyên tử trong các cấu trúc hoá học phức tạp (nhất là của sinh vật).

Cơ sở gồm n nguyên tử hay ion được xác định bởi tập hợp n véctơ:

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$

Chúng xác định vị trí của các nguyên tử của cơ sở so với điểm của mạng mà ta gắn cơ sở vào. Các nguyên tử cấu thành cơ sở thường phân bố so với các nút mạng theo cách mà $0 < x, y, z < 1$ (hình 1.2).

1.4. Ô cơ bản

Ô cơ bản là ô đơn vị mà nhờ các phép tịnh tiến nó ta có thể lấp đầy toàn bộ không gian của cấu trúc tinh thể. Thể tích của ô cơ bản được tính theo: $V = \vec{a}.(\vec{b} \times \vec{c})$. Ở đây dấu chấm (.) là tích vô hướng, dấu x là tích véctơ.

1.5. Ô nguyên thuỷ

Ô nguyên thuỷ là ô cơ bản có thể tích nhỏ nhất. Cơ sở gắn với nút mạng của ô nguyên thuỷ gọi là cơ sở nguyên thuỷ. Cơ sở nguyên thuỷ là cơ sở có số nguyên tử ít nhất.

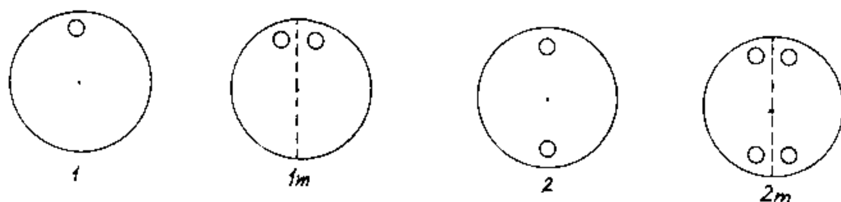
Ngoài ra còn có cách xác định ô nguyên thuỷ theo cách chọn ô có thể tích V_c theo Vigner - Seitz với các bước sau: nối nút gốc với các nút gần nhất, cựng mặt

vuông góc với đoạn vừa nối tại điểm giữa, phần không gian giới hạn bên trong các mặt đó chính là ô Vigner -Seitz.

§2. CÁC LOẠI MẠNG TINH THỂ CƠ BẢN

Việc phân loại tinh thể dựa trên bậc đối xứng của nó. Vì vậy việc xem xét các phép đối xứng là cần thiết.

Phép quay: Khi quay tinh thể đi một góc $2\pi/n$ quanh một trục thì tinh thể trùng lại chính bản thân nó, ta nói tinh thể có trục đối xứng bậc n.



Hình 1.3. Nhóm điểm với phép quay và phản xạ gương.

Do phải đáp ứng phép tịnh tiến nên không có đối xứng bậc 5 và 7.

Đối xứng gương: Phép đối xứng gương được thực hiện qua một mặt phẳng và kí hiệu là m.

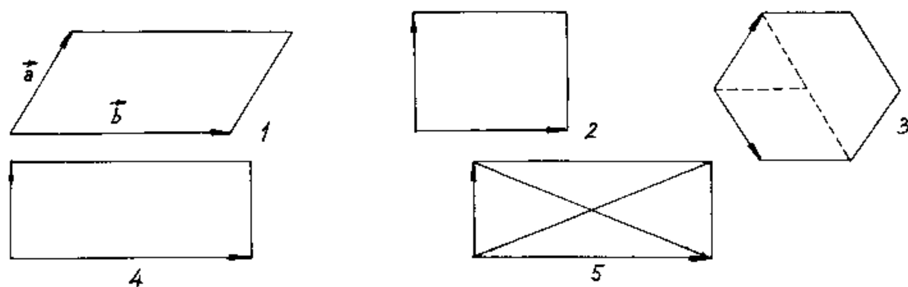
Phép nghịch đảo: Phép nghịch đảo = quay n + đối xứng gương m. Như vậy sẽ biến đổi $\vec{r}$ thành - $\vec{r}$.

Nhóm điểm: Nhóm điểm đối xứng của mạng tinh thể có thể được xác định như là tập hợp các phép đối xứng, nghĩa là các biến đổi đối xứng được thực hiện so với một điểm nào đó của mạng, kết quả là mạng trùng lại chính bản thân nó.

2.1. Mạng tinh thể 2 chiều

Dựa trên độ lớn và góc φ hợp giữa hai véctơ tịnh tiến cơ sở là $\vec{a}$, $\vec{b}$ có thể chia tinh thể thành 5 loại mạng Bravais (hình 1.4) dưới đây:

Mạng	Ô cơ bản	Nhóm điểm đối xứng
1. Nghiêng	Hình bình hành: $a \neq b$; $\varphi \neq 90^0$	2
2. Vuông	Hình vuông: $a = b$; $\varphi = 90^0$	4 *mm*
3. Lục giác	Hình thoi 60^0: $a = b$; $\varphi = 120^0$	6 *mm*
4. Chữ nhật	Hình chữ nhật: $a \neq b$; $\varphi = 90^0$	2 *mm*
5. Chữ nhật tâm	Hình chữ nhật: $a \neq b$; $\varphi = 90^0$	2 *mm*



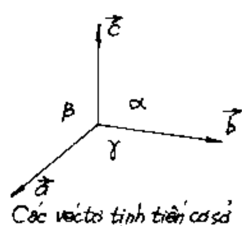
Hình 1.4. Mạng Bravais hai chiều. Trục quay vuông góc với mặt phẳng giấy.

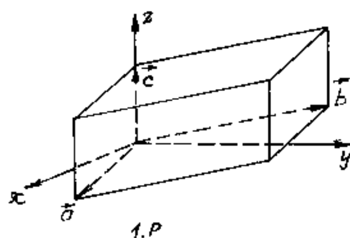
2.2. Mạng tinh thể 3 chiều

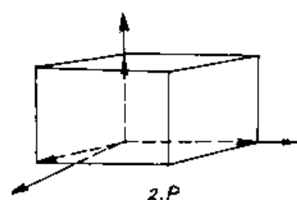
Dựa vào ba véc tơ tịnh tiến cơ sở $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ và góc α, β, γ giữa chúng, người ta chia 14 lớp mạng Bravais dưới đây:

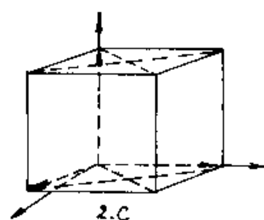
Tinh thể	Số ô cơ bản	Kí hiệu	Đặc tính	Nhóm điểm đối xứng
1. Ba nghiêng (*Triclinic*)	1	P	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
2. Một nghiêng (*Monoclinic*)	2	P, C	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$\bar{1}\bar{1}\frac{2}{m}$
3. Thoi/Trực thoi (*Orthorhombic*)	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
4. Mặt thoi (*Trigonal*)	1	R	$a = b = c$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\bar{3}\frac{2}{m}$
5. Bốn phương (*Tetragonal*)	2	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
6. Lập phương (*Cubic*)	3	P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
7. Sáu phương (*Hexagonal*)	1	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$

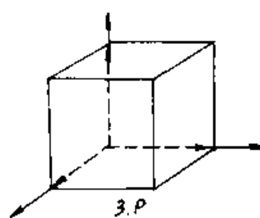
Trên hình 1.5 mô tả cấu trúc ô cơ bản của 14 mạng Bravais trên.

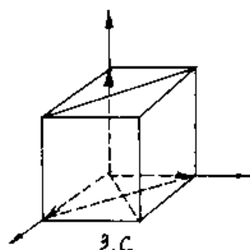


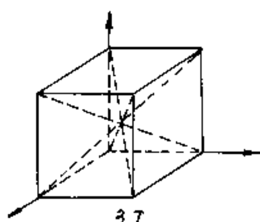


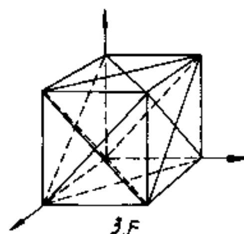


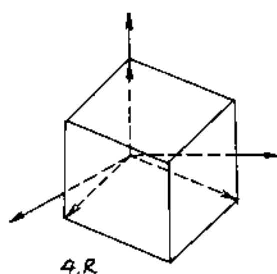


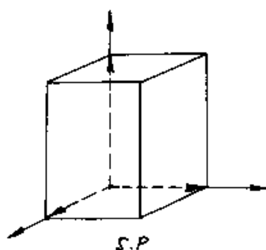


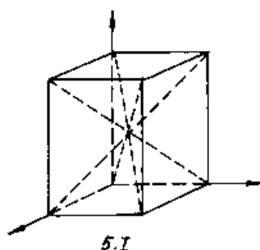


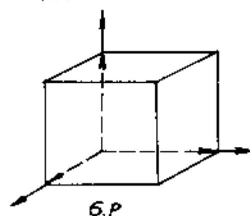


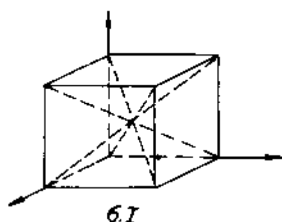


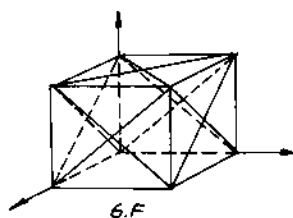


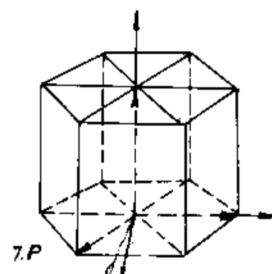












Hình 1.5. Mười bốn kiểu mạng Bravais 3 chiều trong hệ trục toạ độ Đề các, trục toạ độ x, y, z có mũi tên đậm, các véctơ tịnh tiến cơ sở có mũi tên mảnh, tại các nút giao nhau của các đường có cơ sở là 1 nguyên tử (số thứ tự và kí hiệu mạng như bảng trên).

§3. VỊ TRÍ VÀ ĐỊNH HƯỚNG CỦA MẶT TRONG TINH THỂ

Trước tiên phải chọn 3 trục toạ độ. Người ta chọn 3 trục tinh thể không nằm cùng một mặt phẳng làm trục toạ độ. Như vậy các trục này có phương trùng với các véctơ tịnh tiến cơ sở, hệ toạ độ như vậy có các trục hợp với nhau các góc α, β và γ, còn đơn vị dọc theo các trục tính theo a, b và c.

Toạ độ của một nút mạng bằng bội số của a, b, c. Chỉ số của một phương tinh thể được xác định bởi toạ độ của nút mạng gần gốc nhất. Đây chính là chỉ số của mặt mạng vuông góc với phương đó.

Thông thường người ta xác định chỉ số Miller của mặt như sau:

1. Xác định 3 điểm ở đó mặt phẳng cắt các trục toạ độ, lấy giá trị nghịch đảo. Ví dụ, mặt cắt bởi các điểm 4, 1, 2 ta được các số nghịch đảo là $\frac{1}{4}, 1, \frac{1}{2}$;

2. Quy đồng mẫu số các phân số với mẫu số chung nhỏ nhất; trong trường hợp này là 4, ta có $\frac{1}{4}, \frac{4}{4}, \frac{2}{4}$. Chỉ số Miller là (142) chính là các tử số.

- Kí hiệu chỉ số là (*hkl*) của từng mặt riêng biệt hay một họ mặt song song.

- Nếu mặt cắt trục nào đó ở toạ độ âm thì ghi dấu - lên trên như $(h\ \bar{k}\ l)$. Các mặt bên của khối lập phương là (100), (010), (001), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ và $(00\bar{1})$.

- Hệ các mặt tương đương theo đặc tính đối xứng ký hiệu trong móc $\{100\}$ có thể suy ra tất cả các mặt bằng cách hoán vị các số trong chỉ số.

- Thông thường người ta chỉ gọi là mặt (100), (110) ...

- Ký hiệu các phương là [hkl]; trong mạng lập phương, phương [110] vuông góc với mặt (110).

- Đối với mạng sáu phương có thêm một chỉ số (hkil), trong đó i = - (h + k).

§4. PHÂN TÍCH FOURIER

4.1. Phân tích Fourier

Cho f(x) là hàm tuần hoàn bất kỳ có chu kỳ 2π liên tục trên đoạn $[-\pi, \pi]$ và có trên đoạn đó số điểm đặc biệt (gãy) loại 1 thì hàm đó có thể viết dưới dạng chuỗi Fourier:

$$f(x) \approx \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty}\left(a_n \cos nx + b_n \sin nx\right)$$

trong đó:

$$a_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} f(x)\cos nx dx$$

$$b_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} f(x)\sin nx dx \text{ , với } n = 1, 2, 3, \ldots$$

Khai triển:

$$a_n \cos nx + b_n \sin nx = a_n \frac{e^{inx} + e^{-inx}}{2} + b_n \frac{e^{inx} + e^{-inx}}{2i} = C_n e^{inx} + C_{-n}^{*} e^{-inx}$$

với: $$C_n = \frac{a_n + b_n}{2}, \qquad C_{-n}^{*} = \frac{a_n - b_n}{2}$$

Dạng phức của chuỗi Furier sẽ là:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} C_n e^{inx}$$

$$C_n = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} f(x) e^{-inx} dx$$

4.2. Ứng dụng cho tinh thể

Mật độ điện tử trong tinh thể cũng là hàm tuần hoàn:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$$

Nên:

$$n(x) = \sum_{p>0} n_p \exp(\frac{i2p\pi}{a} x) \quad \text{với } p = 1, 2, 3, \ldots$$

$$n_{-p}^{*} = n_p$$

$$n_p = a^{-1}\int n(x)\exp(\frac{-i2p\pi}{a} x)dx$$

Trong không gian ba chiều:

$$n(\vec{r}) = \sum_{G} n_G \exp(i\vec{G}\vec{r}) \qquad (1.3a)$$

trong đó: $$n_G = V_c^{-1}\int_{ô} n(\vec{r})\exp(-i\vec{G}\vec{r})dv \qquad (1.3b)$$

§5. VÉCTƠ MẠNG ĐẢO (MẠNG NGHỊCH)

Trong biểu thức (1.3a) ta thấy có véctơ $\vec{G}$. Thứ nguyên độ lớn của $\vec{G}$ sẽ là nghịch đảo của $\vec{r}$. Vậy có thể hiểu $\vec{G}$ nằm trong không gian nghịch so với không

gian của mạng thuận ta đã mô tả trong các phần trên. Từ đây ta xây dựng một mạng nghịch với các véctơ tịnh tiến cơ sở như sau:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1.(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2.(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3.(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (1.4)$$

trong đó:

$$\vec{b}_i \times \vec{a}_j = 2\pi\,\delta_{ij}$$

$$\delta_{ij} = 1 \quad \text{nếu} \quad i = j; \qquad \delta_{ij} = 0 \quad \text{nếu} \quad i \neq j$$

Các nút mạng nghịch xác định bởi véctơ mạng nghịch:

$$\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3$$

trong đó v_1, v_2, v_3 là các số nguyên .

Mỗi tinh thể được mô tả bởi 2 loại mạng: thuận và nghịch. Ảnh hiển vi điện tử cho thấy mạng thuận, ảnh nhiễu xạ điện tử hay nhiễu xạ Rơngen cho thấy mạng nghịch, các vết nhiễu xạ chính là hình chiếu của các nút mạng nghịch. Khi quay tinh thể quanh một trục thì suy ra, cả mạng nghịch lẫn mạng thuận đều quay. Véctơ sóng luôn được biểu diễn trong không gian Fourier hay không gian nghịch. Điều có ý nghĩa đặc biệt ở đây là các điểm được xác định bởi tập hợp của các véctơ $\vec{G}$ liên quan tới cấu trúc tinh thể.

Các véctơ $\vec{G}$ trong diễn giải Fourier chính là véctơ trong không gian nghịch, như vậy sự biểu diễn tính tuần hoàn của mật độ điện tử liên quan đến phép tịnh tiến của tinh thể.

Trong mạng thuận: $\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$.

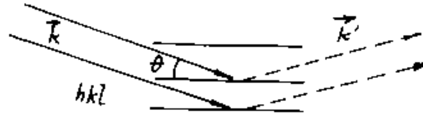
Trong mạng nghịch: $\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3$ như mô tả trong (1.4).

Mật độ điện tử: $n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G}.\vec{r})\exp(i\vec{G}.\vec{T}) = n(\vec{r})$.

Trong đó v_i, u_i là các số nguyên. Véctơ $\vec{G}$ dạng này là véctơ mạng nghịch. Tính chất tuần hoàn của nồng độ điện tử vẫn không thay đổi.

§6. ĐIỀU KIỆN NHIỄU XẠ

Bây giờ ta xác lập điều kiện nhiễu xạ sóng điện từ (chùm điện tử hay rơngen) trên tinh thể. Giả sử véctơ sóng của sóng tới là $\vec{k}$ còn của sóng phản xạ là $\vec{k}'$ (hình 1.6).



Hình 1.6. Mặt (hkl) của tinh thể phản xạ (nhiễu xạ) sóng điện từ.

Sự lệch pha hai véc tơ đó là $\exp\left[i\left(\vec{k}-\vec{k'}\right)\vec{r}\right]$.

Biên độ sóng điện từ hay véctơ trường điện từ trong sóng phản xạ tỷ lệ với:

$$F = \int dV.n(\vec{r}).\exp\left[i(\vec{k}-\vec{k'})\vec{r}\right] = \int dV.n(\vec{r}).\exp(-i\Delta\vec{k}\vec{r})$$

Trong đó $\vec{k}+\Delta\vec{k}=\vec{k'}$, ở đây $\Delta\vec{k}=\vec{k}'-\vec{k}$ là sự thay đổi của véctơ sóng do tán xạ, $\vec{k}'$ là véctơ sóng bị tán xạ. Thay $n(\vec{r})$ vào tích phân ta được biểu thức sau:

$$\mathbf{F} = \sum_G \int dV.n_G \exp\left[i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\vec{r}\right]$$

Nếu $\Delta\vec{k}=\vec{G}$ thì $F = V.n_G$ là lớn nhất và khi $\Delta\vec{k}\neq\vec{G}$ thì F rất nhỏ. Trong tán xạ đàn hồi các photon giữ nguyên các giá trị $\omega' = ck'$ và $k^2 = k'^2$, theo điều kiện lớn nhất của F ta có: $(\vec{k}+\vec{G})^2 = \vec{k}'^2$ hay $2\vec{k}\vec{G}+\vec{G}^2=0$. Nếu thay $\vec{G}$ bằng $-\vec{G}$ ta có điều kiện nhiễu xạ:

$$2\vec{k}\vec{G}=\vec{G}^2 \qquad (1.5)$$

Điều kiện Bragg: Nếu khoảng cách giữa các mặt mạng d_{hkl} vuông góc với phương $\vec{G}=h\vec{b}_1+k\vec{b}_2+l\vec{b}_3$ ta có:

$$d_{hkl}=\frac{2\pi}{G} \quad \text{hay } G = 2\pi/d_{hkl}$$

Triển khai $2\vec{k}\vec{G}=\vec{G}^2$ ta có: $\sin\theta.2\left|\vec{k}\right|\left|\vec{G}\right|=\left|\vec{G}\right|\left|\vec{G}\right|$.

Thay $k = 2\pi/\lambda$ và $G = 2\pi/d_{hkl}$ ta được:

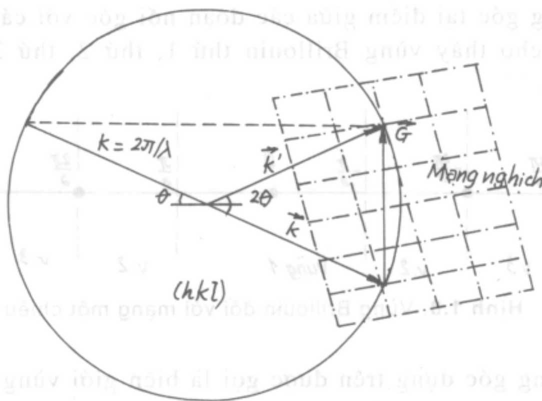
$$2.(2\pi/\lambda).\sin\theta = 2\pi/d_{hkl} \text{ hay } 2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

Từ đây có phương trình Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (1.6)$$

Phương trình Laue: $\Delta\vec{k}=\vec{G}$ là điều kiện nhiễu xạ. Tích vô hướng của $\Delta\vec{k}$ với $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ là:

$$\vec{a}_1\Delta\vec{k}=2\pi v_1;\ \vec{a}_2\Delta\vec{k}=2\pi v_2;\ \vec{a}_3\Delta\vec{k}=2\pi v_3 \qquad (1.7)$$



Hình 1.7. Cầu Ewald, bán kính $2\pi/\lambda$, chỉ những nút mạng nghịch nào trên mặt cầu mới đáp ứng điều kiện nhiễu xạ (1.7).

(1.7) có ý nghĩa hình học đơn giản là Δk nằm trên nón nào đó cùng lúc hướng về $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ nghĩa là $\Delta\vec{k}$ đáp ứng 3 phương trình (1.7) phải cùng lúc nằm trên 3 mặt nón. Điều kiện nghiêm khắc này chỉ được đáp ứng bởi quét hệ thống (quay tinh thể) hoặc tìm được bước sóng phù hợp, do hướng tinh thể phù hợp hay bởi tình cờ ít ỏi.

Cầu Ewald (hình 1.7) cho thấy việc đáp ứng (1.7) chỉ xảy ra trong trường hợp hai đầu mút của $\vec{k}$ và $\vec{k}'$ nằm trên nút mạng nghịch và trên mặt cầu Ewald bán kính $2\pi/\lambda$. $\Delta\vec{k}$ cũng là véctơ mạng nghịch.

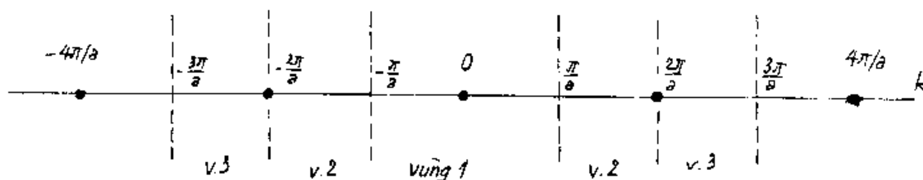
§7. VÙNG BRILLOUIN

Điều kiện nhiễu xạ (1.5) đưa đến khái niệm vùng Brillouin. Nếu chia 2 vế (1.5) cho 4 ta có:

$$\vec{K}\left(\frac{1}{2}\vec{G}\right) = \left(\frac{1}{2}\vec{G}\right)^2 \qquad (1.8)$$

Ta đang trong không gian nghịch, không gian chứa $\vec{K}$ và $\vec{G}$. Chỉ có các véctơ $\vec{K} = \pm\vec{G}/2$ mới đáp ứng được (1.8). Những véctơ $\vec{K}$ đó sẽ là cơ sở xây dựng một vùng không gian được gọi là vùng Brillouin. Để xây dựng vùng Brillouin ta chọn một nút mạng nghịch làm gốc toạ độ. Nối gốc với các nút gần nhất. Tại điểm giữa của các đoạn vừa nối dựng các mặt phẳng. Không gian nghịch được giới hạn trong các mặt đó chính là vùng Brillouin thứ nhất. Vùng Brillouin thứ nhất được

xây dựng tương tự như ô Wigner-Seitz trong không gian thuận. Các vùng Brillouin thứ 2, thứ 3 ... sẽ được xác định trong không gian còn lại giới hạn bởi các mặt phẳng dựng vuông góc tại điểm giữa các đoạn nối gốc với các nút gần thứ 2 thứ 3... Từ hình 1.8 cho thấy vùng Brillouin thứ 1, thứ 2, thứ 3 trong không gian nghịch một chiều.



Hình 1.8. Vùng Brillouin đối với mạng một chiều.

Các mặt vuông góc dựng trên được gọi là biên giới vùng Brillouin. Như vậy khi mũi nhọn véctơ sóng đạt tới biên giới vùng Brillouin thì sóng bị phản xạ. Nói cách khác biên giới vùng Brillouin phản xạ sóng. Quy luật này sẽ đúng với bất cứ loại sóng nào lan truyền trong tinh thể.

§8. CÁC LOẠI LIÊN KẾT TRONG TINH THỂ

Một vấn đề đặt ra là tại sao chất rắn nói chung và tinh thể nói riêng lại giữ được một hình dạng nhất định trong khi chúng được cấu tạo bằng các nguyên tử. Như vậy phải có những lực hay mối liên kết giữ cho các nguyên tử cố định so với nhau. Đó chính là các liên kết trong tinh thể.

Các nguyên tử nằm trong tinh thể có mối liên kết chung, đảm bảo các nguyên tắc liên kết sau:

Phân bố của các điện tử phải tuân theo nguyên lý Pauli.

Các điện tích như các ion và điện tử hoá trị phải sắp xếp sao cho lực đẩy của điện tích cùng dấu là ít nhất, lực hút của điện tích khác dấu là cao nhất.

Tổng năng lượng trong tinh thể là thấp nhất. Thế năng là nhỏ nhất và động năng tăng ít.

Lực liên kết trong tinh thể tính bằng năng lượng tổng cộng của các hạt rời rạc trừ đi năng lượng của tinh thể.

Có thể chia thành các dạng liên kết sau:

8.1. Liên kết Van-der-Walls London

Lực này tồn tại trong các tinh thể khí trơ như He^3, He^4 có cấu trúc lập phương tâm mặt. Nếu hạt nhân nằm chính giữa nguyên tử thì nguyên tử trung hoà về điện. Nếu hạt nhân trong nguyên tử không nằm chính giữa nguyên tử thì nguyên tử trở thành một lưỡng cực điện (*dipol* điện). Chỉ cần một lưỡng cực xuất

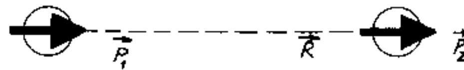
hiện có tác dụng lên các điện tích trong nguyên tử bên cạnh sẽ làm xuất hiện các lưỡng cực điện khác (hình 1.9), cuối cùng các lưỡng cực đó tương tác với nhau. Lực tương tác như vậy gọi là liên kết Van-der-Walls London. Liên kết Van-der-Walls London được tính theo công thức:

$$U(r) = -\frac{C}{R^6} \quad \text{(erg)} \qquad (1.9)$$

trong đó:

C là hằng số;

R là khoảng cách giữa các nguyên tử.



Hình 1.9. Tương tác Van-der-Walls London: Lưỡng cực $\bar{P}_1$ của nguyên tử 1 tương tác với $\bar{P}_2$ của nguyêt tử 2 trên khoảng cách $\bar{R}$.

Lực Van-der-Walls nhỏ, chỉ xuất hiện trong hệ xếp khít nhất đó chính là mạng LPTM.

Khi R giảm, liên kết tăng. Lực đẩy giữa các nguyên tử chỉ xuất hiện khi hai nguyên tử gần lại nhau tới mức điện tử của nguyên tử này chiếm trạng thái lượng tử trong nguyên tử kia.

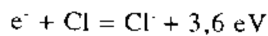
8.2. Liên kết ion

Xét tinh thể muối ăn *NaCl* là một hợp chất của kim loại với á kim. Cấu tạo lớp điện tử ngoài của chúng:

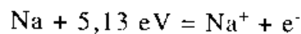
Trước liên kết: Na $1s^2 3s^1$ Cl $1s^2 ... 3s^2 3p^5$

Trong liên kết: Na^+ $1s^2$ Cl^- $1s^2 ... 3s^2 3p^6$

Để tạo ra các ion trái dấu cần có các phản ứng cho và nhận điện tử:

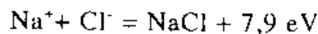


$$e^- + Cl = Cl^- + 3,6 \text{ eV}$$



$$Na + 5,13 \text{ eV} = Na^+ + e^-$$

Năng lượng tổng cộng của tinh thể là:

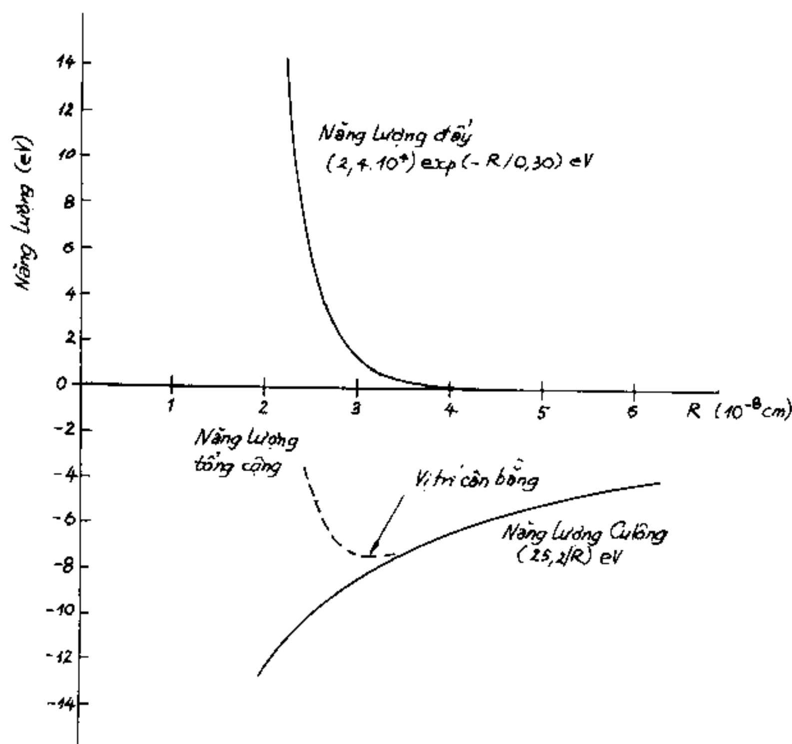


$$Na^+ + Cl^- = NaCl + 7,9 \text{ eV}$$

Trong tinh thể có nhiều cặp như thế. Các cặp này tương tác với nhau bởi lực Coulomb. Liên kết này gồm hai phần: phần tương tác giữa các ion gần nhất và phần tương tác xa giữa các cặp được thể hiện theo công thức của Madelung (1.10). Trong đó $r_{i,j} = P_{i,j}R$ và R là khoảng cách giữa 2 nguyên tử. λ, ρ là các hằng số.

$$U_{i,j} = \begin{cases} \lambda \exp\left(-\dfrac{R}{\rho}\right) - \dfrac{q^2}{R} \\ \pm \dfrac{1}{P_{i,j}} \cdot \dfrac{q^2}{R} \end{cases} \qquad (1.10)$$

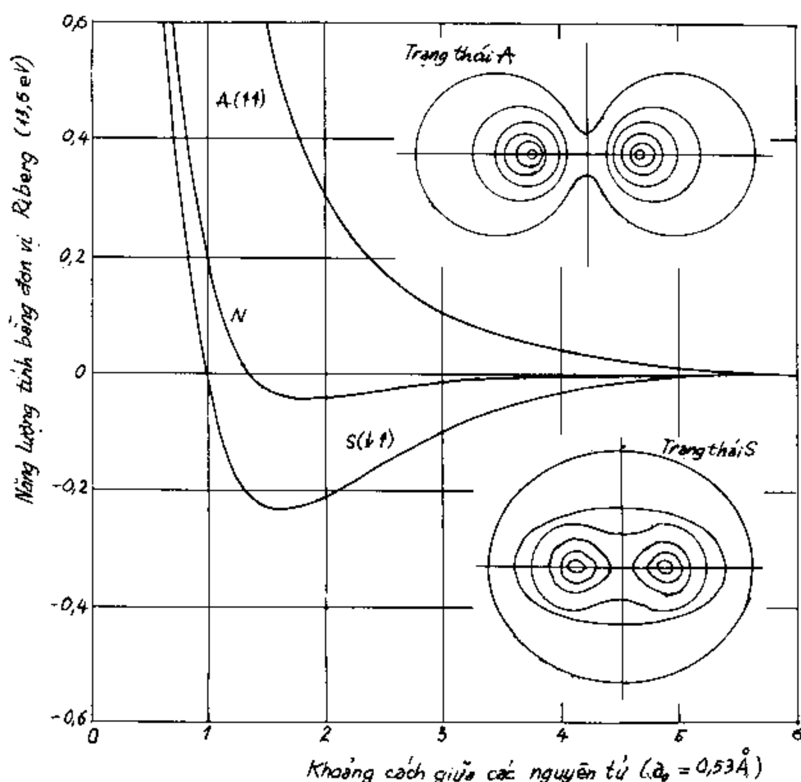
Phần trên trong công thức này thể hiện tương tác của các cặp gần, còn phần dưới là tương tác của các cặp còn lại. Sự phụ thuộc năng lượng tương tác vào khoảng cách giữa các ion được trình bày trên hình 1.10.



Hình 1.10. Tương tác ion tính trên 1 phân tử trong tinh thể KCl cho thấy sự đóng góp của năng lượng Madelung và năng lượng đẩy.

8.3. Liên kết đồng hoá trị

Đây là liên kết giữa hai nguyên tử dùng chung điện tử hoá trị. Thường xảy ra với Si, Ge có cấu trúc mạng kim cương, mạng này là 2 mạng LPTM lồng vào nhau và dịch đi 1/4 đường chéo khối. Liên kết đồng hoá trị phụ thuộc vào định hướng spin song song và phản song song của các điện tử hoá trị trong các nguyên tử của tinh thể. Hình 1.11 cho thấy sự phụ thuộc năng lượng liên kết vào trạng thái các spin và khoảng cách giữa các nguyên tử.



Hình 1.11. Tương tác trong phân tử H_2 phụ thuộc vào định hướng spin của các điện tử: A - song song, S - định hướng phản song song ổn định, N - tính cho trường hợp mật độ điện tích nguyên tử trùng hoà.

8.4. Liên kết kim loại

Trong kim loại các ion dương chiếm các vị trí tại nút mạng, còn các điện tử hoá trị chuyển động tự do trong tinh thể. Như vậy các điện tử tự do đóng vai trò như một chất keo kết dính các ion lại với nhau. Các kim loại thường có cấu trúc mạng LPTM, LPTK và SPXK. Trong thực tế các kim loại chuyển tiếp có liên kết kim loại và đồng thời có các liên kết khác như liên kết đồng hoá trị hoặc liên kết Van-der-Walls.

5. Liên kết hydrô

Nguyên tử hydrô có 1 điện tử hoá trị, như vậy nó có thể liên kết với 1 nguyên tử có lớp ngoài thiếu 1 điện tử. Nhưng hydrô có thể liên kết với 2 nguyên tử cùng

một lúc tạo ra liên kết hydrô. Thông thường H liên kết với các nguyên tử lớn như F, O và N. Nguyên tử H bị mất một điện tử trở thành proton nhỏ bé nằm giữa 2 nguyên tử kia (hình 1.12). Liên kết hydrô là liên kết giữa các phân tử nước và trong các polymer.



Hình1.12. Liên kết hydrô.

Chương II

TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA VẬT RẮN TINH THỂ

§1. ĐƯỜNG CONG BIẾN DẠNG CỦA TINH THỂ, ỨNG SUẤT, BIẾN DẠNG

Các tính chất cơ học có liên quan chặt chẽ tới sai hỏng của tinh thể. Đây là một chuyên đề hay có thể tham khảo trong nhiều tài liệu khác nhau [1, 2]. Trong chương này chúng tôi chỉ trình bày hết sức tóm tắt.

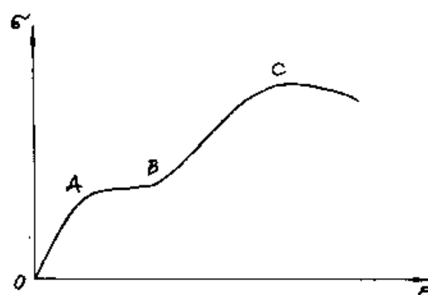
Các tinh thể dưới tác dụng của ứng suất ngoại đều bị biến dạng. Đường cong phụ thuộc giữa ứng suất và biến dạng của tinh thể mạng lập phương tâm mặt có dạng như trên hình 2.1. Trong môi trường liên tục, đàn hồi ứng suất quy ước $\sigma = F/s$. Trong đó σ - ứng suất, F - lực tác dụng và s là diện tích thiết diện vuông góc với lực. Biến dạng tương đối được tính theo công thức:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \tag{2.1}$$

Trên hình 2.1 là quan hệ giữa biến dạng và ứng suất, hay còn gọi là đường cong hoá bền.

Biến dạng chia ra làm 3 giai đoạn:

Giai đoạn I (OA): Đây là biến dạng đàn hồi; khi bỏ ứng suất, mẫu trở lại trạng thái ban đầu. Quá trình này chỉ xẩy ra khi biến dạng rất nhỏ (cỡ một vài %). Nếu ta coi tinh thể là không liên tục, dị hướng thì ứng suất σ phải thay bằng một tenxơ σ_{ik} và biến dạng ε cũng thay bằng một tenxơ biến dạng ε_{lm}.



Hình 2.1. Đường cong biến dạng của tinh thể mạng LPTM.

Trong giai đoạn này sự liên hệ giữa ứng suất và biến dạng tuân theo định luật Hooke:

$$\sigma_{ik} = \lambda_{iklm}\varepsilon_{lm} \qquad (2.2)$$

Trong đó ten xơ biến dạng $\varepsilon_{lm} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_l})$ và u_l, u_m là dịch chuyển dọc theo trục x_l và x_m. Ten xơ σ_{ik}, ε_{lm} là các ten xơ hạng 2 có chín thành phần. λ_{iklm} là ten xơ hạng 4; i, k, l, m biến đổi từ 1 đến 3. Đây là đòi hỏi trong phép nhân hai ten xơ. Triển khai (2.2) ta có:

$$\begin{aligned}
\sigma_{11} &= \lambda_{1111}\varepsilon_{11} + \lambda_{1112}\varepsilon_{12} + \cdots + \lambda_{1133}\varepsilon_{33} \\
\sigma_{12} &= \lambda_{1211}\varepsilon_{11} + \lambda_{1212}\varepsilon_{12} + \cdots + \lambda_{1233}\varepsilon_{33} \\
&\ldots \\
\sigma_{33} &= \lambda_{3311}\varepsilon_{11} + \lambda_{3312}\varepsilon_{12} + \cdots + \lambda_{3333}\varepsilon_{33}
\end{aligned} \qquad (2.3)$$

Theo triển khai trên có 81 thành phần của ma trận vế phải. Do điều kiện đối xứng của tenxơ ứng suất và tenxơ biến dạng $\varepsilon_{lm} = \varepsilon_{ml}$ và $\sigma_{ik} = \sigma_{ki}$ nên (2.3) còn lại 21 thành phần khác không không phụ thuộc.

Giai đoạn II (AB) là giai đoạn trượt nhẹ, độ dốc của đường cong giảm đi đáng kể. Đây là quá trình biến dạng dẻo. Khi bỏ ứng suất bên ngoài tinh thể không trở về trạng thái ban đầu nữa. Ta nói trong tinh thể còn biến dạng dư.

Giai đoạn III (BC): Độ dốc đường cong lớn hơn, được gọi là giai đoạn hoá bền mạnh; muốn biến dạng tiếp tục thì phải tăng ứng suất. Sau điểm C là giai đoạn nghỉ động lực IV thường kèm theo việc hình thành các khe nứt, biến dạng tăng nhưng ứng suất lại giảm.

Cuối cùng mẫu bị phá huỷ, tức bị chia thành các phần riêng biệt. Giá trị ứng suất tại C được gọi là độ bền của mẫu.

§2. PHƯƠNG TRÌNH TRUYỀN SÓNG ĐÀN HỒI TRONG TINH THỂ

Trong giai đoạn I biến dạng đàn hồi diễn ra giống như sóng đàn hồi truyền trong mẫu. Để bài toán đơn giản ta coi tinh thể là môi trường liên tục, đàn hồi có mật độ vật chất ρ như nhau tại mọi điểm. Khi có lực bên ngoài tác dụng, phần thể tích nhỏ dv chịu 1 lực tác dụng: $\rho\ddot{u}_i dv$ (u_i - sự dịch chuyển của vật chất trong mẫu).

Lực tác dụng lên vật có thể tích v là: $P_i = \int_v \rho\ddot{u}_i dv$.

Mặt khác lực tác dụng lên vật bằng tổng lực tác dụng vào bề mặt S của nó:

$$P_i = \int_s dP_i = \oint_s \sigma_{ik} df_k \quad \text{với} \quad dP_i = \sigma_{ik} df_k$$

Trong đó df_k là thành phần vuông góc với phương k của phần tử véctơ diện tích $d\vec{f}$, i là chỉ số của phương ta chiếu lực lên. Theo định luật Gauss ta có:

$$\oint_s \sigma_{ik} df_k = \int_v \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dv$$

Vậy:
$$\int_v \rho\, \ddot{u}_i dv = \int_v \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dv$$

hay:
$$\rho \ddot{u}_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}$$

Thay $\sigma_{ik} = \lambda_{iklm}\varepsilon_{lm}$ và $\varepsilon_{lm} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_l}\right)$, ta có:

$$\rho \ddot{u}_i = \frac{1}{2}\lambda_{iklm}\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_l}\right) = \frac{1}{2}\lambda_{iklm}\left(\frac{\partial^2 u_l}{\partial x_k \partial x_m} + \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_k \partial x_l}\right)$$

Đổi chỗ m và l trong thành phần thứ nhất, ta có:

$$\rho \ddot{u}_i = \lambda_{iklm}\frac{\partial^2 u_m}{\partial x_k \partial x_l} \qquad (2.4)$$

Để khảo sát sóng đơn sắc trong tinh thể ta viết nghiệm dưới dạng:

$$u_i = u_{0i} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

Thay u_i vào (2.4) và viết $u_i = \delta_{im} u_m$, ta có:

$$\left(\rho\omega^2 \delta_{im} - \lambda_{iklm} k_k k_l\right) u_m = 0$$

Đây là hệ 3 phương trình bậc 1 với 3 ẩn số u_x, u_y và u_z. Hệ này khác không khi:

$$\left|\lambda_{iklm} k_k k_l - \rho\omega^2 \delta_{im}\right| = 0 \qquad (2.5)$$

(2.5) là phương trình bậc 3 của ω^2 gọi là phương trình tán sắc, các chỉ số thay đổi từ 1 đến 3. Phương trình có 3 nghiệm khác nhau của véctơ sóng $\vec{k}$. Thay từng nghiệm ω vào phương trình ta sẽ thu được các thành phần của hàm số biến dạng u_i. Đây là phương trình đồng nhất nên chỉ xác định được tỉ số giữa 3 thành phần. Trong gần đúng bậc nhất có thể lấy hàm ω(k) là hàm tuyến tính. Vận tốc truyền sóng (vận tốc nhóm) được xác định bởi đạo hàm của tần số theo các véctơ sóng k: $v = \partial\omega/\partial\kappa$. Trong môi trường đẳng hướng có 1 sóng dọc và 2 sóng ngang giống nhau, do đó có 2 vận tốc: vận tốc sóng dọc và vận tốc sóng ngang:

Vận tốc sóng dọc: $c_l = \sqrt{\dfrac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}$

Vận tốc sóng ngang: $c_t = \sqrt{\dfrac{E}{2\rho(1+\nu)}}$ (2.6)

ν là hệ số Poisson, nó cho biết chiều dài tăng lên bao nhiêu thì thiết diện sẽ giảm đi tương ứng và được xác định bằng thực nghiệm.

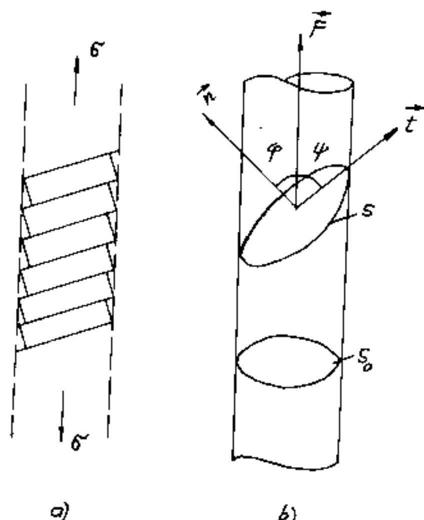
Môđun trượt: $\mu = E/2(1 + \nu)$.

§3. BIẾN DẠNG DẺO

Từ giai đoạn II biến dạng dẻo xẩy ra, nghĩa là khi bỏ lực tác dụng vẫn còn biến dạng dư. Ta thấy đường cong σ(ε) có độ dốc dương: đã biến dạng rồi, muốn biến dạng thêm nữa phải tăng thêm ứng suất, nên gọi là *đường cong hoá bền*: khi bị biến dạng dẻo tinh thể trở nên bền hơn. Ứng suất trượt:

$$\sigma_{12} = \tau = \frac{F}{S_0}\cos\psi\cos\varphi \quad (2.7)$$

Khi τ lớn hơn một giới hạn τ_0 nào đó thì bắt đầu có trượt dẻo. Trên hình 2.2 cho thấy khi ứng suất trượt đạt giá trị tới hạn tinh thể bị biến dạng bằng cách lớp tinh thể này trượt đi so với lớp khác.



Hình 2.2. Mẫu biến dạng dẻo, ứng suất trượt: a - Các lớp trượt; b - Tính ứng suất trượt theo (2.7).

Xem xét các lớp trượt đó ta thấy các hệ trượt:

- Sự trượt xảy ra trên mặt xếp khít nhất.
- Phương trượt là phương xếp khít nhất.

Ví dụ về hệ trượt:

Trong mạng LPTM	Cu, Ag, Au	Hệ trượt là (111)[110]
Trong mạng SPXK	Mg, Zn	Hệ trượt là (0001) [11 $\bar{2}$ 0]
Trong mạng LPTK	Fe, Mo	Hệ trượt là (110)[111]

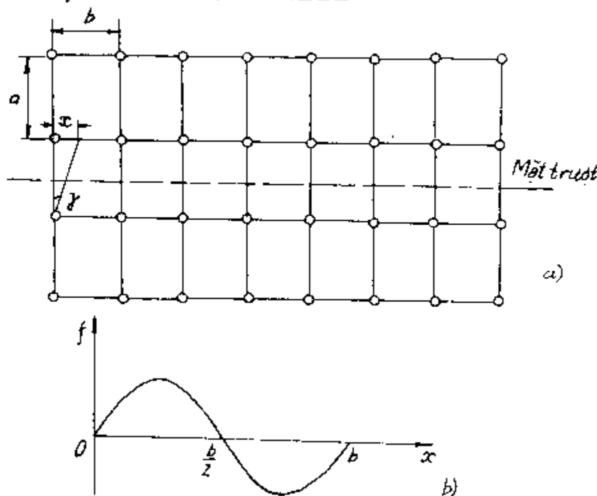
Trong thực tế tương tác giữa các mặt này yếu nhất.

§4. ỨNG SUẤT TRƯỢT TỚI HẠN THEO FRENKELL

Frenkell đã xây dựng mô hình để tính ứng suất trượt dẻo tới hạn. Tinh thể hoàn hảo không có sai hỏng, khi có trượt dẻo toàn bộ nguyên tử lớp này trượt đi so với lớp kia theo phương tiếp tuyến.

Từ hình 2.3 ta thấy tổng lực tác dụng lên nguyên tử f = 0 khi nó tại các điểm x = 0, x = b/2 và x = b. Có thể biểu diễn:

$$\sigma_{12} = A\sin(2\pi \frac{x}{b}) \qquad (2.8a)$$



Hình 2.3. Mô hình tính ứng suất trượt Frenkell
a - Tinh thể và mặt trượt;
b - Lực tương tác giữa các nguyên tử.

Để tìm A ta coi biến dạng nhỏ và theo định luật Hooke:

$$\sigma_{12} = \mu\gamma$$

trong đó μ là môđun trượt. Thay $\gamma = \frac{x}{a}$, ta có:

$$\sigma_{12} = \mu \frac{x}{a} \qquad (2.8b)$$

Mặt khác, khi góc nhỏ có thể làm gần đúng (2.8a):

$$\sigma_{12} \approx A.2\pi \frac{x}{b} \qquad (2.8c)$$

Từ (2.8b) và (2.8c) ta có $\mu \frac{x}{a} = A.2\pi \frac{x}{b}$ và $A = \mu \frac{b}{2\pi a}$ thay A vào (2.8a) có:

$$\sigma_{12} = \mu \frac{b}{2\pi a} \sin 2\pi \frac{x}{b} \quad \text{và} \quad \sigma_{12max} = \frac{\mu b}{2\pi a} \qquad (2.8d)$$

Thay số vào ta có $\sigma_{12max} \approx 10^{-1}\mu$. Như vậy theo Frenkell khi $\sigma_{12} = \tau_0 \geq 10^{-1}\mu$, bắt đầu có trượt dẻo. Giá trị trên so với kết quả thực nghiệm lớn hơn tới trăm lần, nhưng nó giải thích được các hệ trượt trong tinh thể là b nhỏ, a lớn như đã thấy.

§5. BIẾN DẠNG DẺO VÀ CHUYỂN ĐỘNG CỦA LỆCH MẠNG

Trên thực tế tinh thể thực chứa nhiều sai hỏng. Sai hỏng vi mô được chia thành các loại như sau:

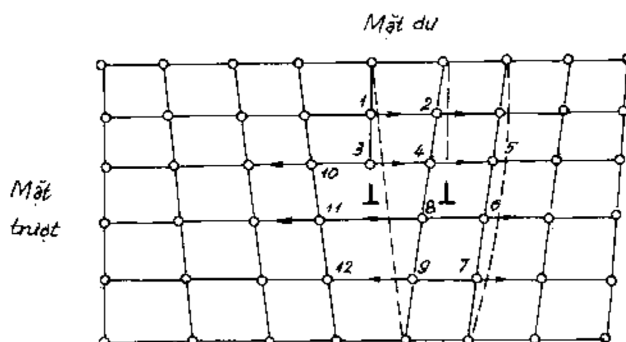
1. Sai hỏng điểm hay sai hỏng không chiều: Đó là các sai hỏng có cả ba chiều cỡ kích thước của nguyên tử như nút khuyết, nguyên tử xen kẽ và nguyên tử thay thế. Các sai hỏng này tạo ra các quả cầu biến dạng nén hoặc giãn trong tinh thể. Kích thước của các cầu đó có kích thước cỡ chục nguyên tử.

2. Sai hỏng đường hay lệch mạng: Đó là các sai hỏng có một kích thước cỡ tinh thể còn hai chiều kia cỡ nguyên tử. Các sai hỏng này tạo ra khi thêm vào hoặc bớt đi một phần mặt mạng trong trường hợp lệch mạng biên và khi một phần của tinh thể xê dịch trên một phần của mặt mạng trong trường hợp lệch mạng xoắn.

3. Sai hỏng mặt hay sai hỏng hai chiều: Đó là các sai hỏng có một chiều kích thước cỡ nguyên tử còn hai chiều kia cỡ tinh thể như song tinh, sai hỏng xếp.

4. Sai hỏng khối hay sai hỏng ba chiều: gồm các vết nứt, bọt khí, tạp sỉ. các sai hỏng này được coi là sai hỏng vĩ mô thường gây ra các phế phẩm đối với các sản phẩm kim loại hoặc hợp kim.

Các sai hỏng cần được nghiên cứu trong các chuyên đề riêng. Trong mục này chúng ta chỉ quan tâm đến cơ chế trượt dẻo. Trượt dẻo xẩy ra được là nhờ sự chuyển động của lệch mạng.



Hình 2.4. Chuyển động trượt của LM biên và biến dạng: Đường liền trước chuyển động, Đường không liền là sau chuyển động. Mũi tên chỉ hướng chuyển động của các nguyên tử.

Trên hình 2.4 là mô phỏng mặt mạng vuông góc với trục của LM biên, các nguyên tử số 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 chỉ cần dịch đi sang phải, còn các nguyên tử số 8, 9, 10, 11, 12 sang trái một phần chu kì mạng thì lệch mạng chuyển động đi một chu kì mạng. Nếu lệch mạng chuyển động ngang qua tinh thể thì phần chứa mặt dư sẽ trượt đi so với phần dưới một đoạn bằng chu kì mạng. Đây chính là vết trượt

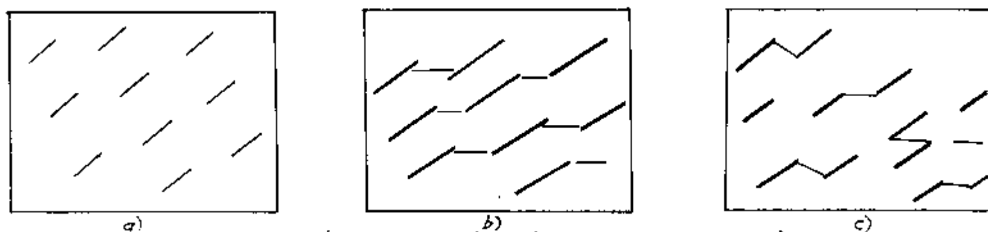
quan sát được trên các tinh thể đã bị biến dạng. Từ cơ chế mô tả trên ta thấy để tinh thể có biến dạng trượt đi một chu kì mạng thì:

- Các nguyên tử chỉ chuyển động đi 1 phần của chu kỳ mạng.
- Chỉ có các nguyên tử ở vùng lệch chuyển động.
- Hướng chuyển động của các nguyên tử khác nhau.

3 yếu tố này làm cho ứng suất trượt dẻo giảm đi đáng kể so với ứng suất Frenkell.

Khi lệch mạng đi ra khỏi bề mặt của tinh thể tạo ra một bậc trượt có độ cao là $|b|$ bằng giá trị véctơ Burgers của lệch mạng.

Biến dạng dẻo liên quan đến chuyển động và mật độ của lệch mạng trong tinh thể. Trên hình 2.5 là mô phỏng các vết trượt sinh ra trong quá trình biến dạng dẻo của tinh thể quan sát được bằng phương pháp hiển vi điện tử trên hệ trượt {111} <110>.



Hình 2.5. Vết trượt tương ứng với các giai đoạn trượt dẻo:
a. Giai đoạn II; b. Giai đoạn III; c. Giai đoạn IV (xem hình 2.1).

Giai đoạn II: Một hệ trượt song song hoạt động, độ dốc đường cong hoá bền là $10^{-4}\mu$, các vết trượt song song, lệch mạng chuyển động trên 1 hệ.

Giai đoạn III: Hoá bền mạnh, độ dốc đường cong hoá bền là $3.10^{-3}\mu$, các hệ trượt khác bắt đầu hoạt động, có các vết trượt ở hệ mới không song song với hệ cũ. Chuyển động của lệch mạng bị ngăn cản.

Giai đoạn IV: Tuỳ thuộc vào nhiệt độ, nếu nhiệt độ thấp sẽ không có giai đoạn này.

Ở giai đoạn IV độ dốc nhỏ đi, có sự nối các hệ trượt với nhau, lệch mạng chuyển từ hệ trượt này sang hệ trượt khác dễ dàng nên độ dốc đường cong hoá bền giảm đi.

§6. CÁC YẾU TỐ NGĂN CẢN SỰ CHUYỂN ĐỘNG CỦA LỆCH MẠNG

6.1. Lực Peiers-Nabarro

Đó là hệ quả của cấu tạo tuần hoàn của tinh thể, xung quanh lệch mạng có 1 trường ứng suất. Khi lệch mạng chuyển động các nguyên tử phải xê dịch đi, tức là phải thắng sức cản của mạng tinh thể, đó là ứng suất Peiers-Nabarro:

$$\tau_p = \frac{2}{1-\nu}\exp\left(-\frac{2\pi}{1-\nu}\cdot\frac{a}{b}\right) \qquad (2.9)$$

(2.9) cũng đúng với quy tắc chọn hệ trượt (2.8d) của Frenkell, nhưng τ giảm nhờ exp(-1/(1-ν)).

Ở nhiệt độ cao các lệch mạng chuyển động từng phần nên giới hạn chảy dẻo giảm.

Ở nhiệt độ thấp cả đường lệch mạng chuyển động đồng thời nên giới hạn chảy dẻo tăng.

6.2. Tương tác giữa các lệch mạng với nhau

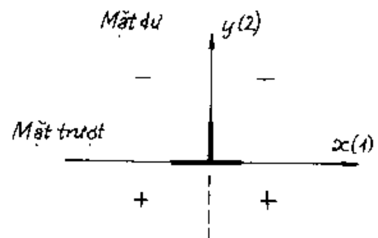
Quanh lệch mạng có 1 trường ứng suất, khi 2 lệch mạng đủ gần nhau thì 2 trường này tương tác với nhau.

Lực đẩy giữa các lệch mạng: Các lệch mạng cùng dấu khi chuyển động gặp nhau phải thắng sức đẩy.

Lực hút giữa các lệch mạng: khi tiến gần tới nhau, 2 lệch mạng trái dấu hút nhau và tạo ra 1 hệ thống nhất làm giảm năng lượng của cả hệ. Để chuyển động tiếp tục cần tăng ứng suất bên ngoài để tách 2 lệch mạng sau khi gặp nhau.

6.3. Tương tác của lệch mạng với các sai hỏng khác

Xung quanh lệch mạng có các vùng biến dạng, đặc biệt ở lệch mạng biên có các vùng nén phía trên mặt dư và vùng giãn dưới mặt dư (hình 2.6). Ứng suất quanh lệch mạng biên được xác định theo công thức:



Hình 2.6. Trường ứng suất quanh LM biên.

$$\sigma_{11} = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)}\cdot\frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2};$$

$$\sigma_{22} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)}\cdot\frac{y(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}; \qquad \sigma_{12} = \sigma_{21} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)}\cdot\frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \qquad (2.10)$$

Đây là nơi các nguyên tử tạp có thể định cư được; các nguyên tử tạp nhỏ hơn nguyên tử cơ sở nằm trên mặt trượt, còn các nguyên tử lớn hơn chiếm vị trí dưới mặt đó. Xung quanh LM biên tạo ra đám mây tạp gọi là đám mây Cottrell, khi lệch mạng chuyển động phải kéo theo đám mây này hoặc phải tách khỏi đám mây đó, trong cả 2 trường hợp đều cần đến ứng suất bên ngoài hoặc nhiệt độ.

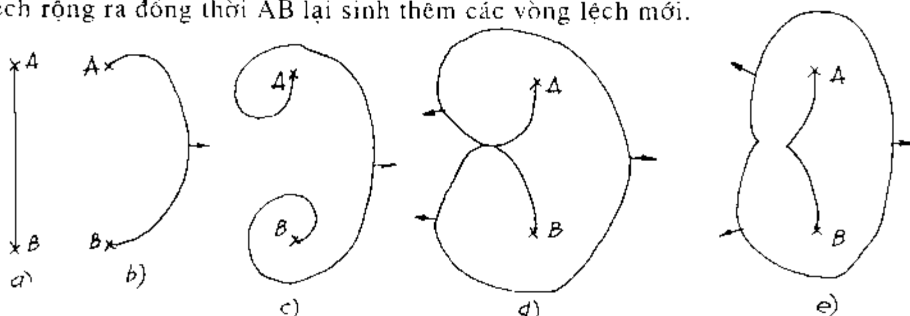
6.4. Tương tác với sai hỏng xếp và song tinh

Trong sai hỏng xếp tồn tại một năng lượng bề mặt, các lệch mạng không nguyên đều là biên giới của các sai hỏng xếp khoảng cách giữa các lệch mạng

không nguyên đó là bề rộng của sai hỏng xếp; khi chuyển động cả hệ phải chuyển động cùng nhau gây ra sức cản lệch mạng.

6.5. Các nguồn lệch mạng

Thực nghiệm cho thấy trong các quá trình biến dạng mật độ lệch mạng tăng lên đáng kể từ 10^4 cm^{-2} tăng đến 10^{14} cm^{-2}. Như vậy lệch mạng đã sinh ra trong quá trình biến dạng. Dưới đây mô tả một trong những cơ chế chủ yếu sinh ra lệch mạng, đó là nguồn Frank-Read. Trên hình 2.7 cho thấy lúc đầu chỉ có một đoạn lệch AB được gắn chặt hai đầu trong tinh thể. Khi có ứng suất tác dụng đoạn lệch AB bị uốn cong (b, c) vì hai đầu cố định, bước tiếp theo đoạn lệch trở thành một vòng lệch (d, e) bao quanh đoạn AB. Quá trình chuyển động tiếp tục làm vòng lệch rộng ra đồng thời AB lại sinh thêm các vòng lệch mới.



Hình 2.7. Nguồn Frank-Read.

6.6. Biên giới hạt

Trong các đa tinh thể biên giới hạt đóng vai trò quan trọng trong cơ chế hoá bền. Cấu trúc của biên giới hạt vô trật tự và rất phức tạp. Nó cản trở chuyển động của lệch mạng từ hạt tinh thể này sang hạt tinh thể khác. Vì vậy ứng suất trượt tới hạn rất phụ thuộc vào kích thước hạt tinh thể:

$$\sigma_{12} = \frac{\mu}{\sqrt{D}} \qquad (2.11)$$

trong đó D là kích thước hạt.

Thông thường đường cong hoá bền của đa tinh thể có dạng parabol và tinh thể đứt gãy khi ứng suất đạt cực đại.

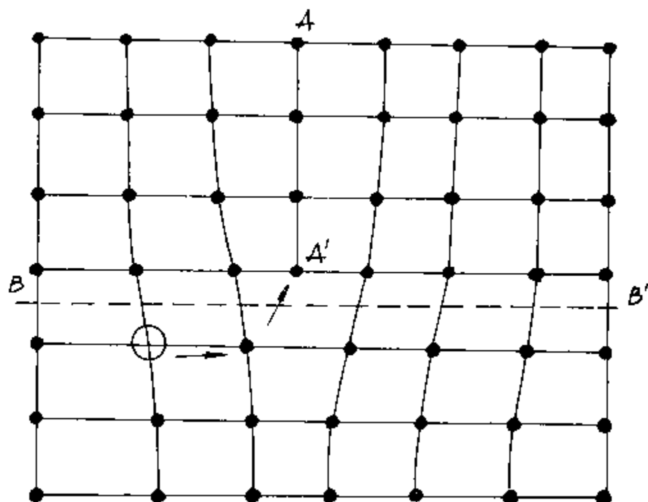
§7. CÁC QUÁ TRÌNH PHÁ HUỶ

Phá huỷ là sự phân chia tinh thể thành nhiều phần riêng biệt dưới tác dụng của ứng suất. Dựa vào điều kiện bên ngoài như ứng suất và nhiệt độ có thể chia phá huỷ thành các loại sau:

7.1. Rão

Phá huỷ xảy ra dưới tác động của ứng suất nhỏ hơn độ bền tĩnh sau một thời gian tác dụng. Thời gian này sẽ tuỳ thuộc vào độ lớn của ứng suất tĩnh và nhiệt độ. Nếu hai yếu tố trên càng cao thì quá trình rão xảy ra càng nhanh.

Trong trường hợp rão quá trình khuếch tán đóng vai trò rất quan trọng, nó gây ra chuyển động bò vuông góc với mặt trượt của lệch mạng (hình 2.8).



Hình 2.8. Chuyển động bò của lệch mạng biên; khi nút khuyết chuyển động tới rìa mặt dư AA' của lệch mạng tức là nguyên tử chuyển động khỏi rìa mặt dư, lệch mạng bò theo phương vuông góc với mặt trượt BB'. Chiều mũi tên là chiều chuyển động của nút khuyết.

7.2. Mỏi

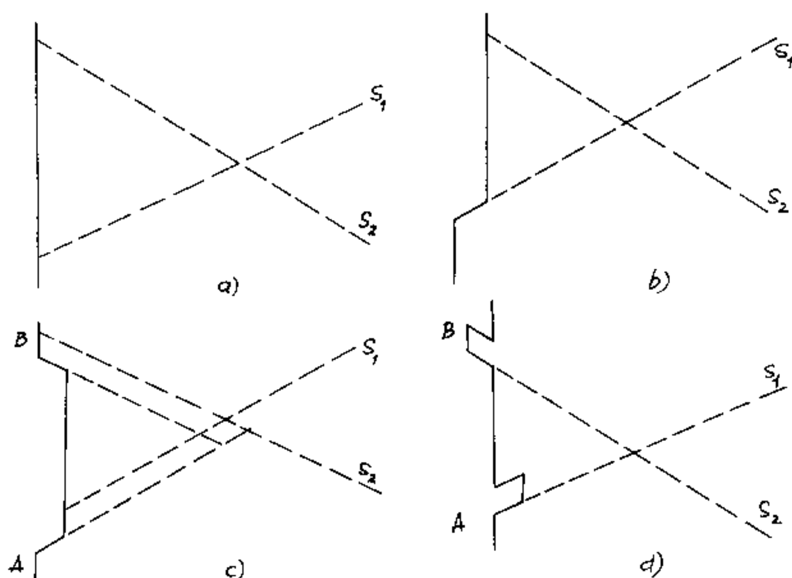
Khi tinh thể chịu tác động của ứng suất xoay chiều nó có thể bị phá huỷ do ứng suất có biên độ nhỏ hơn độ bền của tinh thể. Điều này liên quan đến việc hình thành các vết lồi lõm trên bề mặt tinh thể do các nguồn lệch mạng hoạt động và các lệch mạng sinh ra từ các nguồn khác nhau chuyển động trên các mặt trượt khác nhau, đi ra bề mặt tự do của tinh thể và tạo ra các bậc trượt (hình 2.9). Muốn tăng độ bền mỏi thì phải tăng độ bóng của bề mặt mẫu.

7.3. Phá huỷ giòn

Phá huỷ giòn là phá huỷ xảy ra trong giới hạn đàn hồi. Đây là phá huỷ rất nguy hiểm vì nó xảy ra rất nhanh. Thông thường nó có nguyên nhân từ những mầm khe nứt trong tinh thể. Tại các đầu khe nứt có ứng suất tập trung:

$$\sigma_C = 2\sigma\sqrt{\frac{C}{R}} \qquad (2.12)$$

Trong đó σ là ứng suất trung bình trong vật, C là nửa chiều dài khe nứt, R là bán kính đỉnh khe nứt. Như vậy khe nứt càng nhọn càng nguy hiểm. Khi khe nứt đã hình thành, nó sẽ tự phát triển dưới tác động nhỏ bên ngoài. Để chống lại sự phát triển của khe nứt trong kỹ thuật người ta thường khoan chặn các đỉnh của nó.



Hình 2.9. Mô hình giải thích sự hình thành các bậc lồi lõm trên mặt mẫu chịu mỏi: a. Hai hệ mặt trượt và hai nguồn lệch mạng S_1, S_2; b, c. Tại nửa chu kỳ đầu của ứng suất hai lệch mạng sinh ra và chuyển động ra bề mặt mẫu tạo ra bậc A và B, đồng thời làm dịch chuyển các nguồn lệch ở các hệ trượt khác đi một chu kỳ mạng; d. Ở nửa chu kỳ sau hai lệch mạng mới sinh ra, chuyển động ra bề mặt mẫu, gây biến dạng ngược lại và tạo ra chỗ lồi B và lõm A.

Chương III

PHONON VA DAO ĐỘNG MẠNG

§1. TÍNH CHẤT LƯỢNG TỬ CỦA DAO ĐỘNG MẠNG

Năng lượng dao động mạng hay năng lượng sóng đàn hồi là một đại lượng lượng tử. Lượng tử năng lượng sóng đàn hồi gọi là phonon tương tự như cách gọi photon là lượng tử của năng lượng sóng điện từ. Có một số lượng tử như:

Biểu tượng	Tên	Trường
	Điện tử	Vi hạt điện tích
	Photon	Sóng điện từ
	Phonon	Sóng đàn hồi
	Plasmon	Sóng của hệ điện tử
	Magnon	Sóng từ hoá
	Polaron	Điện tử + Biến dạng đàn hồi
	Exciton	Sóng phân cực hoá

Mọi kí hiệu của photon có thể áp dụng tương tự cho phonon. Lý thuyết lượng tử của Max-Planck đưa ra năm 1900 có thể giải thích sự phụ thuộc quan sát được bằng thực nghiệm về năng lượng bức xạ điện từ và tần số bức xạ của vật đen tuyệt đối ở trạng thái cân bằng nhiệt. Planck giả thiết là năng lượng của mỗi dạng dao động của trường điện từ trong hốc tỷ lệ với $h\nu$. Năng lượng của mỗi photon bằng: $\varepsilon = h\nu$, năng lượng của n photon là: $\varepsilon = nh\nu$. Trong đó n là số nguyên dương hoặc 0, còn hằng số h gọi là hằng số Planck: $h = 6{,}6262.10^{-27}$ erg.s. Để tiện lợi người ta không lấy giá trị không và thường viết năng lượng theo tần số góc $\varepsilon = n\hbar\omega$. Với $\omega = 2\pi\nu$ là tần số góc, $\hbar = h/2\pi \approx 1{,}0546.10^{-27}$erg.s.

Thực nghiệm nhiễu xạ cho thấy sóng điện từ mang nhiều tính chất của sóng, còn lý thuyết Planck cho thấy trường điện từ là lượng tử. Như vậy sẽ có sự tương tự đối với trường hợp sóng đàn hồi.

Bằng chứng lượng tử của dao động mạng là phần đóng góp của nó vào nhiệt dung của vật rắn tiến tới không khi nhiệt độ tiến tới không. Điều đó chỉ có thể giải thích bởi giả thiết cho rằng năng lượng dao động mạng được lượng tử hoá.

Các tia rơngen và nơtron bị tán xạ không đàn hồi bởi các tinh thể, kết quả là năng lượng và động lượng thay đổi, sự thay đổi này ứng với sự xuất hiện hay hấp thụ 1 hay nhiều phonon. Việc đo chính xác các hiệu ứng liên quan đến các quá trình này cho phép xác định được tính chất các phonon riêng biệt. Như vậy có thể xác định được sự phụ thuộc của tần số vào véctơ sóng, nghĩa là xác định được định luật tán sắc.

§2. ĐỘNG LƯỢNG CỦA PHONON

Phonon với véctơ sóng $\vec{K}$ tác dụng với các hạt hay trường khác như là nó có động lượng $\hbar.\vec{K}$. Trong thực tế phonon trong mạng là giả hạt, nên ta gọi $\hbar.\vec{K}$ là giả động lượng. Trong tinh thể có nguyên tắc về việc chọn các giá trị véctơ sóng $\vec{k}$ ứng với chuyển mức năng lượng cho phép. Để có tán xạ Bragg (tán xạ đàn hồi) của tia Rơngen (lượng tử -photon rơngen) thì $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$, trong đó $\vec{G}$ là véctơ mạng nghịch, $\vec{k}$ và $\vec{k}'$ là véctơ sóng trước và sau tán xạ (hình 1.7). Trong quá trình này photon cho đi một động lượng bằng $\hbar\vec{G}$. Tổng véctơ sóng bảo toàn trong mạng tuần hoàn nhưng chỉ thêm véctơ mạng nghịch $\vec{G}$. Động lượng thực của toàn hệ không thay đổi.

Nếu photon bị tán xạ không đàn hồi và sinh ra phonon có véctơ sóng $\vec{K}$, ta có:

$$\vec{k}' + \vec{K} = \vec{k} + \vec{G} \qquad (3.1)$$

Trong đó $\vec{k}$ là véctơ sóng của photon. Còn nếu một phonon bị hấp thụ, ta có:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K} + \vec{G} \qquad (3.2)$$

§3. TÁN XẠ KHÔNG ĐÀN HỒI CÁC PHOTON DO PHONON ÂM THANH

Xét photon có tần số $\nu = \omega/2\pi$ lan truyền trong tinh thể. Nếu tinh thể được coi là môi trường liên tục với hệ số khúc xạ n thì véctơ sóng của photon được xác định theo hệ thức:

$$\omega = \frac{ck}{n} \quad \text{hay} \quad \lambda\nu = \frac{c}{n}$$

trong đó c là vận tốc ánh sáng. Động lượng của photon là: $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.

Giả sử photon tác dụng với chùm phonon hay sóng âm thanh trong tinh thể. Photon có thể bị tán xạ bởi sóng âm, sự tương tác này xảy ra do trường biến dạng đàn hồi của sóng âm lan truyền làm thay đổi nồng độ nguyên tử định xứ, suy ra hệ số khúc xạ tinh thể cũng thay đổi. Như vậy sóng âm biến điệu tính chất quang

của môi trường, và ngược lại điện trường của sóng ánh sáng làm biến điệu tính chất đàn hồi của môi trường. Trong tinh thể photon có thể bị tán xạ, việc này có thể sinh ra hoặc hấp thụ 1 phonon. Lúc ấy véctơ sóng và tần số thay đổi $\vec{k} \to \vec{k}'$; $\omega \to \omega'$. Giả sử khi tán xạ 1 photon có 1 phonon sinh ra với véctơ sóng $\vec{K}$ và tần số góc Ω (hình 3.1a).

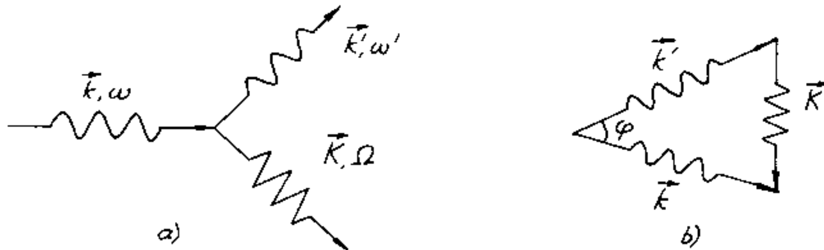
Theo điều kiện bảo toàn năng lượng: $\hbar\omega = \hbar\omega' + \hbar\Omega$.

Quy tắc chọn đối với véctơ sóng: $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{K}$.

Để đơn giản không tính đến khả năng cùng diễn ra quá trình tán xạ và nhiễu xạ Bragg, do đó trong biểu thức trên không có véctơ mạng đảo $\vec{G}$ (vì nếu có tán xạ Bragg, thì: $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K} + \vec{G}$).

Nếu vận tốc âm không đổi thì $\Omega = v_g K$ (v_g - vận tốc sóng âm), vì $\lambda\Omega/2\pi = v_g$.

Vận tốc ánh sáng lớn hơn vận tốc âm rất nhiều $c >> v_g$ nên chỉ một phần nhỏ năng lượng của photon tới truyền cho phonon. Đối với phonon có véctơ sóng $\vec{K}$, có thể viết $ck >> v_g K$, vì $\omega = ck$ và $\Omega = v_g K$ nên $\omega >> \Omega$, do đó $\omega' \approx \omega$ và $k' \approx k$.



Hình 3.1. Sơ đồ tán xạ photon (a) và quy tắc chọn đối với quá trình sinh phonon (b): a. Sơ đồ tán xạ photon trên phonon; b. Sơ đồ minh hoạ quy tắc chọn đối với quá trình sinh phonon: k = k' suy ra K = 2ksin(φ/2).

Nếu $k' \approx k$ ta có $K \approx 2k\sin(\varphi/2)$, mà $k = \omega n/c$ suy ra $v_g K \approx \frac{2v_g\omega n}{c}\sin(\varphi/2)$, vì $\Omega = v_g K$ nên các phonon tạo ra trong quá trình tán xạ không đàn hồi của các photon dưới góc φ so với hướng của photon tới có dạng:

$$\Omega \approx \frac{2v_g\omega n}{c}\sin\frac{\varphi}{2}$$

n là hệ số khúc xạ của tinh thể.

(Ở đây véctơ sóng $\vec{k}$ của photon thay đổi hướng là do bị khúc xạ và sinh ra phonon: Tinh thể làm thay đổi hướng của photon, photon làm tính chất đàn hồi của tinh thể thay đổi).

§4. DAO ĐỘNG TRONG MẠNG CHỨA CÁC NGUYÊN TỬ CÙNG LOẠI

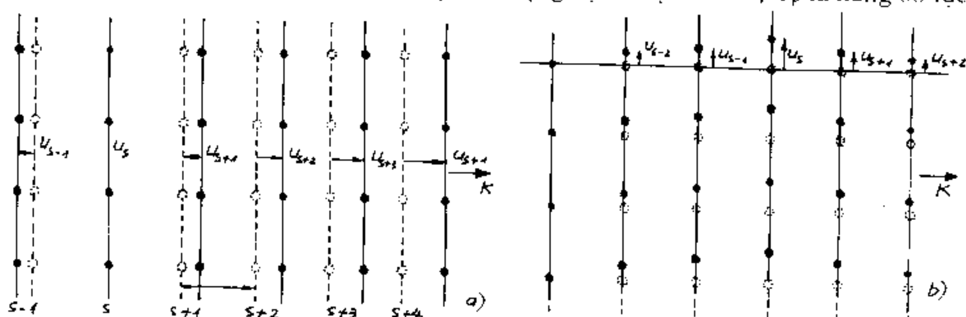
Xét sóng đàn hồi của các nguyên tử trong tinh thể ở vùng sóng ngắn *bước sóng cỡ hằng số mạng*. Tính tuần hoàn của cấu trúc tinh thể ảnh hưởng đáng kể đến đặc tính truyền sóng đàn hồi giống như trong trường hợp tia X.

Để đơn giản bài toán, ta xét sự truyền sóng đàn hồi theo phương mà sóng đàn hồi chỉ là sóng ngang hoặc sóng dọc. Xét tinh thể mạng nguyên thuỷ, ta có thể chọn các phương trong đó chỉ lan truyền một loại sóng, như [100], [111], [110].

Giả sử sự dịch chuyển của các mặt s vuông góc hoặc song song với véctơ sóng $\vec{K}$ (hình 3.2). Lực tác dụng lên mặt s do sự dịch chuyển của các mặt s + p tỷ lệ với sự dịch chuyển u_{s+p} - u_s của chúng. Tổng lực tác dụng lên mặt s là:

$$F_s = \sum_p C_p(u_{s+p} - u_s) \qquad (3.3)$$

F_S là hàm tuyến tính của độ dịch chuyển ở dạng định luật Hooke; C_p là hằng số lực.



Hình 3.2. Sơ đồ dao động dọc (a) và dao động ngang (b) của các nguyên tử. Các đường chấm: các mặt nguyên tử vẫn ở trạng thái cân bằng. Các đường liền: các mặt nguyên tử dịch khỏi trạng thái cân bằng. u là độ dịch chuyển mặt mạng.
—— Phương dịch chuyển của các nguyên tử khi truyền sóng.
——► Phương lan truyền sóng.

Đối với các mặt thứ p và đối với sóng dọc và sóng ngang C_p có giá trị khác nhau. Để đơn giản ta chỉ xét lực F_S tác dụng lên một nguyên tử ở mặt s.

Xét C_p: gọi $U(R_0)$ là thế năng của hệ gồm 1 loại nguyên tử nằm cách nhau khoảng cách cân bằng R_0 (xem hình 1.9 và 1.10). Nếu khoảng cách giữa các nguyên tử tăng lên đoạn ΔR thì giá trị mới của thế năng được viết dưới dạng :

$$U(R) = U(R_0) + \left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0}\Delta R + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_0}(\Delta R)^2 + ... + \frac{1}{n!}\left(\frac{d^nU}{dR^n}\right)_{R_0}(\Delta R)^n \qquad (3.4)$$

Lực do thay đổi khoảng cách giữa 2 nguyên tử đi đoạn ΔR là:

$$F = -\frac{dU}{d(\Delta R)} = -\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0} - \left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_0}\Delta R + ... + \frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{d^nU}{dR^n}\right)_{R_0}(\Delta R)^{n-1} \qquad (3.5)$$

Ta không quan tâm tới số hạng $-(dU/dR)_{R_o}$ vì nó không phụ thuộc vào ΔR, và khi lấy tổng theo tất cả các mặt ở trạng thái cân bằng nó phải bằng không. Trong trường hợp này hằng số lực C được xác định từ công thức: $F = -C.\Delta R$. Vậy:

$$C = \left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{Ro}$$

Để tính C_p cần phải lấy tổng đóng góp của các cặp nguyên tử của 2 mặt, sau đó chia cho số nguyên tử trong một mặt.

Phương trình chuyển động của mặt s có thể viết dưới dạng:

$$M\frac{d^2u_S}{dt^2} = \sum_p C_p(u_{S+P} - u_S) \quad (3.6)$$

M là khối lượng nguyên tử. Khi lấy tổng thì chỉ số p nhận tất cả các giá trị nguyên dương, âm có thể.

Lấy $u_{S+P} = U.e^{i(S+P)Ka}.e^{-i\omega t}$ nghiệm của phương trình là hàm sóng ở dạng sóng ngang; a là khoảng cách giữa các mặt, K - véctơ sóng.

Thay: $\frac{d^2u_S}{dt^2} = -\omega^2 U.e^{iSKa}e^{-i\omega t}$ vào (3.6) ta có:

$$-\omega^2 MUe^{iSKa}e^{-i\omega t} = \sum_p C_p(e^{i(S+P)Ka} - e^{iSKa})Ue^{-i\omega t} \quad (3.7)$$

Đơn giản $Ue^{iSKa}.e^{-i\omega t}$ ta có:

$$\omega^2 M = -\sum_p C_p(e^{ipKa} - 1) \quad (3.8)$$

Nếu trong cơ sở nguyên thuỷ có 1 loại nguyên tử thì từ tính chất đối xứng tịnh tiến ta có $C_p = C_{-p}$ và có thể biến đổi:

$$\omega^2 M = -\sum_{P>0} C_p(e^{ipKa} + e^{-ipKa} - 2) \quad (3.9a)$$

Mà $2\cos pKa = e^{ipKa} + e^{-ipKa}$, ta có định luật tán sắc:

$$\omega^2 = \frac{2}{M}\sum_{P>0} C_p(1 - \cos pKa) \quad (3.9b)$$

Ta thấy *tg* của góc nghiêng của đường cong $\omega = f(K)$ luôn bằng không, khi $K = \pm \pi/a$. Trường hợp này ta có:

$$\frac{d(\omega^2)}{dK} = \frac{2}{M}\sum_{P>0} paC_p \sin pKa = 0 \quad \text{vì} \quad \sin pKa = \sin(\pm p\pi) = 0;$$

Kết quả trên cho thấy giá trị véctơ sóng của phonon nằm trên biên giới vùng Brillouin là giá trị đặc thù giống như đối với véctơ sóng của photon.

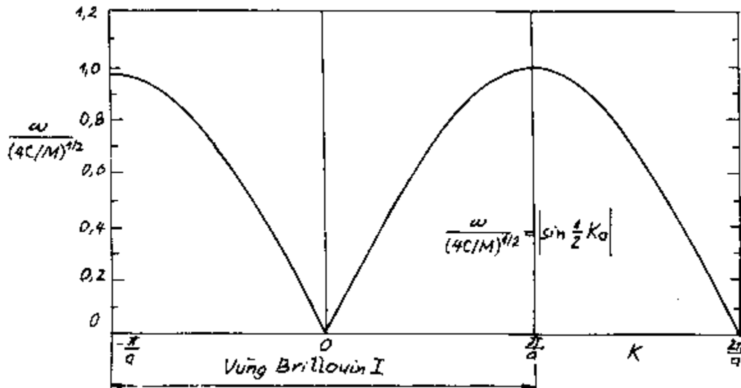
Nếu tính đến tương tác của các mặt gần nhất ta có:

$$\omega^2 = (2C_1/M)(1 - \cos Ka) \quad \text{hay} \quad \omega^2 = \frac{4C_1}{M}\sin^2\frac{Ka}{2}.$$

Khai căn có:

$$\omega = \left(\frac{4C_1}{M}\right)^{1/2}\left|\sin\frac{Ka}{2}\right| \qquad (3.10)$$

Ta chọn dấu của căn bậc 2 sao cho ω của mạng cân bằng luôn dương.



Hình 3.3. Sự phụ thuộc của ω vào K ở K << 1/a hay λ >> a ứng với gần đúng liên tục, ω ~ K.

Sự phụ thuộc ω^2 vào Ka và ω vào K đều là hàm tuần hoàn với chu kỳ 2π/a (hình 3.3).

Vùng Brillouin thứ nhất: vùng này có các giá trị K có ý nghĩa vật lý gì đối với phonon? Xét hai nguyên tử láng giềng gần nhất, với:

$$u_{S+P} = Ue^{i(S+P)Ka}e^{-i\omega t}$$

ta có:

$$\frac{u_{S+1}}{u_S} = \frac{Ue^{i(S+1)Ka}e^{-i\omega t}}{Ue^{iSKa}e^{-i\omega t}} = e^{iKa}$$

Vùng từ - π đến + π đối với pha Ka của hàm e^{iKa} chứa tất cả các giá trị không phụ thuộc của hệ số này. Ví dụ, pha tương đối 1,2π sẽ hoàn toàn trùng với pha tương đối - 0,8π và của 4,2π trùng với của 0,2π.

Cần thiết là phải có các giá trị K âm và dương vì sóng lan truyền về cả 2 phía. Như vậy vùng có các giá trị K không phụ thuộc được xác định bởi: $-\pi \leq Ka \leq \pi$ hay $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ vùng giá trị K này được gọi là vùng Brillouin thứ nhất của mạng tuyến tính. Giá trị giới hạn của K trong vùng này là: $K_{max} = \pm \pi/a$.

K_{max} có thể có giá trị cỡ 10^8 cm^{-1}, a ~ Å.

Chỉ cần xem xét vùng Brillouin thứ nhất: Giả sử ta sử dụng các giá trị K nằm ở ngoài vùng Brillouin thứ nhất (hình 3.4). Các giá trị như vậy chỉ lặp lại chuyển động của mạng đã mô tả trong vùng từ - π/a đến + π/a. Như vậy giá trị K ở bên trong giới hạn này có thể xem là kết quả khi trừ giá trị bên ngoài đi một giá trị tương ứng là bội số của 2π/a. Kết quả cho véctơ sóng có giá trị nằm trong vùng giới hạn trên:



Hình 3.4. Sóng biểu diễn bởi đường liền cùng chứa thông tin như đường chấm (λ >> 2a).

$$K'_{trongBI} = K_{ngoàiBI} - n\frac{2\pi}{a}$$

Để minh hoạ ta lấy K ở ngoài vùng Brillouin thứ nhất, nhưng véctơ sóng liên quan đến nó bởi hệ thức K' = K - (2πn/a) nằm trong vùng Brillouin thứ nhất, trong đó n là số nguyên, lúc đó tỷ lệ dịch chuyển:

$$\frac{u_{s+p+1}}{u_{s+p}} = e^{iKa} \equiv e^{2\pi n i}e^{i(Ka-2\pi n)} \equiv e^{iK'a}$$

vì $e^{in2\pi} = 1$. Do đó sự xê dịch luôn được mô tả bởi giá trị véctơ sóng nằm trong vùng Brillouin thứ nhất.

Ta thấy 2πn/a là giá trị véctơ mạng đảo, nên 2π/a cũng là giá trị véctơ mạng đảo. Bằng cách K trừ đi véctơ mạng đảo tương ứng ta thu được véctơ sóng tương đương ở vùng Brillouin thứ nhất.

Ở biên vùng Brillouin thứ nhất $K_{max} = \pm \pi/a$ và nghiệm mô tả sóng chạy $u_S = Ue^{iSKa}e^{-i\omega t}$ bây giờ có dạng:

$$u_S = Ue^{\pm iS\pi}e^{-i\omega t} = U(-1)^S e^{-i\omega t}$$

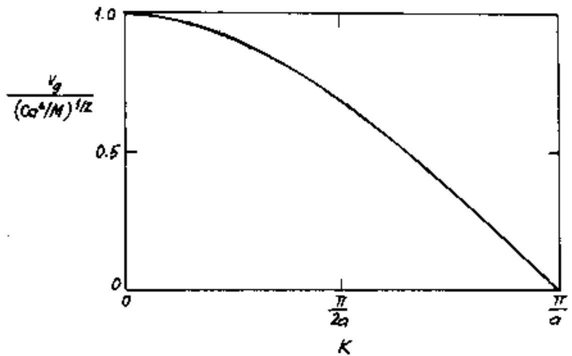
Đó là phương trình sóng đứng (vận tốc nhóm = 0). Đối với sóng này các nguyên tử cạnh nhau chuyển động ngược pha nhau do cos(sπ) = ± 1 phụ thuộc vào số nguyên s chẵn hoặc lẻ. Sóng không truyền về bên trái cũng không truyền về bên phải. Tại biên của vùng Brillouin sóng bị phản xạ như phản xạ Bragg; điều kiện phản xạ Bragg là 2dsinθ = nλ. Nếu θ = π/2, d = a, K = 2π/λ, n = 1 suy ra λ = 2a.

Vận tốc nhóm: vận tốc bó sóng là vận tốc nhóm:

$$v_g = \frac{d\omega}{dK} \text{ hay } \vec{v}_g = \text{grad}_{\vec{K}}\,\omega(\vec{K})$$

Trong không gian 2 hoặc 3 chiều $grad_{\vec{K}}$ là gradien theo $\vec{K}$. vận tốc nhóm là vận tốc truyền năng lượng trong môi trường. Từ hệ thức tán sắc (3.10) $\omega = \left(\frac{4C_1}{M}\right)^{1/2}\left|\sin\frac{Ka}{2}\right|$, lấy đạo hàm theo K ta có $v_g = \left(\frac{C_1a^2}{M}\right)^{1/2}\cos\frac{Ka}{2}$.

Như trên đã rõ $d\omega^2/dK = 0$, ở biên vùng Brillouin vận tốc nhóm bằng 0. Kết quả này cũng đúng cho sóng đứng (hình 3.5).



Hình 3.5. Sự phụ thuộc vận tốc nhóm vào véc tơ sóng K. Tại biên vùng Brillouin, vận tốc nhóm bằng 0.

Vùng sóng dài hay gần đúng liên tục. Đối với sóng có bước sóng dài ($\lambda >> a$), có thể coi tinh thể là môi trường đàn hồi và liên tục. Nó đúng đối với $pKa << 1$, ta có $\cos pKa \approx 1 - 1/2(pKa)^2$, định luật tán sắc có dạng:

$$\omega^2 = K^2\frac{a^2}{M}\sum_{p>0}p^2C_p$$

hay $$\omega^2 = \left(\frac{C_1}{M}\right)K^2a^2$$

Theo định luật lan truyền sóng trong môi trường đàn hồi và liên tục (2.5) có:

$$\omega^2 = (\text{độ rắn đàn hồi/mật độ})*K^2$$

Trong biểu thức trên, số hạng đứng trong ngoặc chứa đại lượng về hệ số đàn hồi của tinh thể.

§5. MẠNG VỚI 2 LOẠI NGUYÊN TỬ TRONG Ô NGUYÊN THUỶ

Nếu trong ô nguyên thuỷ của mạng tinh thể có một số loại nguyên tử, phổ dao động sẽ có các đặc tính mới. Ví dụ NaCl, đặc tính ω-K có 2 nhánh: nhánh âm và nhánh quang nên có các phonon tương tự như sau:

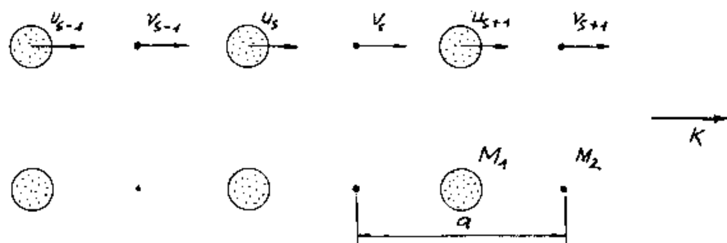
LA - phonon âm dọc; LO - phonon quang dọc;

TA - phonon âm ngang; TO - phonon quang ngang.

Nếu trong ô chứa p nguyên tử thì trong định luật tán sắc của phonon sẽ có 3p nhánh: 3 nhánh âm và (3p-3) nhánh quang.

Bây giờ xét tinh thể lập phương trong đó các nguyên tử khối lượng M_1 tạo ra một mặt mạng và tinh thể khối lượng M_2 tạo ra một hệ khác. Hai loại nguyên tử khác nhau cả về khối lượng lẫn lực tương tác (hình 3.6).

Ta xét sóng truyền theo các phương đối xứng, mỗi một mặt của phương này chỉ chứa 1 loại nguyên tử. Ví dụ [111] của NaCl.



Hình 3.6. Mạng hai loại nguyên tử:
Dịch chuyển của các nguyên tử khối lượng M_1 là: u_{s-1}, u_s, u_{s+1}.
Dịch chuyển của các nguyên tử khối lượng M_2 là: v_{s-1}, v_s, v_{s+1}.

a là chu kỳ lặp lại theo phương véctơ sóng - phương vuông góc các mặt mạng.

Giả thiết là mỗi mặt chỉ tương tác với các mặt bên gần nhất, hệ số lực là như nhau đối với tất cả các cặp mặt gần nhau nhất. Phương trình chuyển động có dạng:

$$M_1\frac{d^2u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s)$$
$$M_2\frac{d^2v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \qquad (3.11)$$

Nghiệm của các phương trình này sẽ có dạng sóng chạy với biên độ khác nhau của u và v đối với các mặt liên tiếp:

$$u_s = Ue^{isKa}e^{-i\omega t} \quad \text{và} \quad v_s = Ve^{isKa}e^{-i\omega t}$$

Thay chúng vào phương trình trên ta có:

$$\frac{d^2u_s}{dt^2} = -\omega^2 u_s; \qquad \frac{d^2v_s}{dt^2} = -\omega^2 v_s$$

hay:
$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 U = CV(1+e^{-iKa}) - 2CU \\ -\omega^2 M_2 V = CU(1+e^{iKa}) - 2CV \end{cases} \qquad (3.12)$$

Đây là hệ phương trình tuyến tính đồng nhất đối với U và V, chúng có nghiệm đồng nhất nếu định thức đối với các ẩn U, V bằng 0:

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C(1+e^{-iKa}) \\ -C(1+e^{iKa}) & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

Triển khai ta có:

$$(2C - M_1\omega^2)(2C - M_2\omega^2) - C^2(1 + e^{iKa})(1 + e^{-iKa}) = 0$$

$$M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 4C^2 - C^2(1 + e^{-iKa} + e^{iKa} + 1) = 0$$

hay

$$M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 4C^2 - 2C^2(1 + \cos Ka) = 0 \qquad (3.13)$$

Có thể giải phương trình (3.13) theo ω^2. Ta xét các trường hợp đặc biệt của vùng Brillouin thứ nhất: $Ka << 1$ và $Ka = \pm \pi$.

Trường hợp thứ nhất, khi $Ka << 1$:

Với $\cos Ka \approx 1 - 1/2(Ka)^2 + \ldots$ ta có:

$$M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + (CKa)^2 = 0$$

$$\Delta' = C^2(M_1 + M_2)^2 - M_1M_2(CKa)^2$$

$$\sqrt{\Delta'} = C\sqrt{(M_1 + M_2)^2 - M_1M_2(Ka)^2} = C(M_1 + M_2)\sqrt{1 - \frac{M_1M_2(Ka)^2}{(M_1 + M_2)^2}}$$

$$\approx C(M_1 + M_2)\left[1 - \frac{1}{2}\frac{M_1M_2(Ka)^2}{(M_1 + M_2)^2}\right]$$

$$\omega^2 \approx \frac{C(M_1 + M_2) \pm C(M_1 + M_2)\left(1 - \frac{M_1M_2(Ka)^2}{2(M_1 + M_2)}\right)}{M_1M_2}$$

Thu được hai nghiệm:

$$\omega^2 \approx \frac{2C(M_1 + M_2)}{M_1M_2} = 2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \text{ nhánh quang} \qquad (3.14a)$$

Trong (3.14a) đã bỏ qua thành phần chứa K^2a^2:

$$\omega^2 \approx \frac{CK^2a^2}{2(M_1 + M_2)} \text{ nhánh âm} \qquad (3.14b)$$

Trường hợp thứ hai: tại biên vùng Brillouin thứ nhất $K_{max} = \pm \pi/a$; $\cos Ka = 1$:

$$M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 4C^2 = 0$$

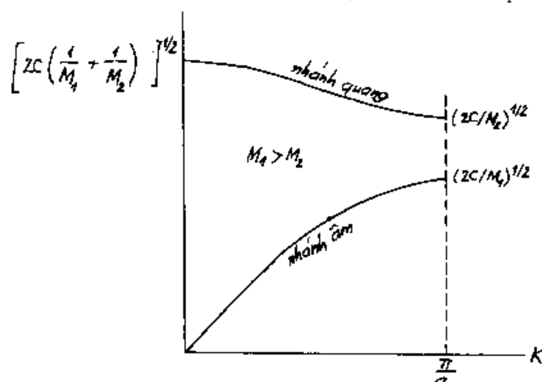
$$M_1M_2\omega^4 - 2CM_1\omega^2 - 2CM_2\omega^2 + 4C^2 = 0$$

$$(M_1\omega^2 - 2C)(M_2\omega^2 - 2C) = 0$$

Ta được hai nghiệm:

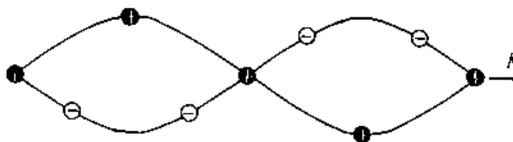
$$\begin{cases} \omega^2 = \dfrac{2C}{M_1} \\ \omega^2 = \dfrac{2C}{M_2} \end{cases} \qquad (3.15)$$

Trên hình 3.7 là đồ thị của hàm ω(K) theo kết quả (3.14a, b) và (3.15):

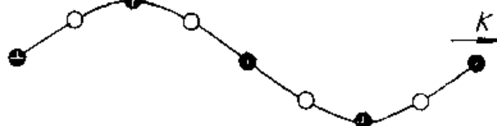


Hình 3.7. Đồ thị hàm ω(K): a là hằng số mạng và $M_1 > M_2$.

Các dao động của các hạt ở các nhánh âm ngang (TA) và nhánh quang ngang (TO) trình bày trong hình 3.8.



Hình 3.8a. Dao động quang ngang.



Hình 3.8b. Dao động âm ngang.

Đối với nhánh quang khi K = 0, có $\omega \neq 0$:

$$-\omega^2 M_1 U = 2CV - 2CU$$

$$-\omega^2 M_2 V = 2CU - 2CV$$

Cộng hai phương trình và đơn giản ω^2 ta được $M_1U = -M_2V$ hay:

$$\frac{U}{V} = -\frac{M_2}{M_1} \qquad (3.16)$$

Kết quả này cho thấy các nguyên tử trong dao động quang chuyển động ngược chiều nhau. Các ion mang điện trái dấu chuyển động ngược chiều nhau dưới tác dụng điện trường của *sóng ánh sáng*, vì vậy nhánh trên được gọi là *nhánh quang*.

Nếu tinh thể hấp thụ một photon hình thành một phonon thì điều kiện bảo toàn véctơ sóng dẫn tới $\vec{k}_{photon} = \vec{k}_{phonon}$.

Từ hình vẽ về nhánh quang và nhánh âm (hình 3.7) cho thấy không có nghiệm của phương trình đối với sóng lan truyền trong mạng 2 nguyên tử khi tần số nằm giữa $\sqrt{2C/M_1}$ và $\sqrt{2C/M_2}$. Thực tế này là đặc tính tiêu biểu của truyền sóng đàn hồi trong mạng nhiều nguyên tử. Có thể nói rằng trong trường hợp này có vùng cấm về tần số nằm ở biên $K_{max} = \pm \pi/a$ của vùng Brillouin thứ nhất. Trong vùng này không tồn tại nghiệm đối với các giá trị thực của K và véctơ sóng là đại lượng phức, như thế bất cứ sóng nào có tần số trong vùng cấm đều bị hấp thụ rất mạnh.

Ngoài ra còn có nghiệm khi K rất nhỏ, trường hợp này các nguyên tử có U = V, tâm khối của chúng chuyển động cùng nhau như trong dao động âm sóng dài (3.14b) do đó gọi là nhánh âm.

§6. CÁC TÍNH CHẤT QUANG TRONG VÙNG PHỔ HỒNG NGOẠI

Xét tác động của sóng điện từ ở phổ hồng ngoại hay tác dụng của các photon hồng ngoại lên tinh thể gồm 2 loại ion với điện tích ± e. Ở các giá trị bước sóng dài hay K = 0, sự xê dịch u_S, v_S không phụ thuộc vào chỉ số s phương trình:

$$-\omega^2 M_1 U = CV(1 + e^{-iKa}) - 2CU$$
$$-\omega^2 M_2 V = CU(e^{iKa} + 1) - 2CV$$

Trong điện trường định xứ $E.e^{i\omega t}$ phải có thêm phần tác dụng của điện trường. Khi K tiến tới 0, ta có:

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 U = 2C(V - U) + eE \\ -\omega^2 M_2 V = 2C(U - V) - eE \end{cases}$$

Chia hai vế phương trình trên cho M_1 và phương trình dưới cho M_2 được:

$$\begin{cases} -\omega^2 U = \dfrac{2}{M_1} C(V - U) + \dfrac{1}{M_1} eE \\ -\omega^2 V = \dfrac{2}{M_2} C(U - V) - \dfrac{1}{M_2} eE \end{cases}$$

Trừ phương trình dưới cho phương trình trên ta có:

$$\omega^2 (U - V) = 2C(U - V)\left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_1}\right) - eE\left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_1}\right)$$

hay $$(U-V)\left[\omega^2-2C\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\right]=-eE\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)$$

lấy $\frac{1}{\mu}=\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}$ và $\omega_T{}^2=\frac{2C}{\mu}$ được $(U-V)(\omega^2-\omega_T{}^2)=-\frac{eE}{\mu}$.

Vậy: $$U-V=\frac{eE/\mu}{\omega_T{}^2-\omega^2} \qquad (3.17)$$

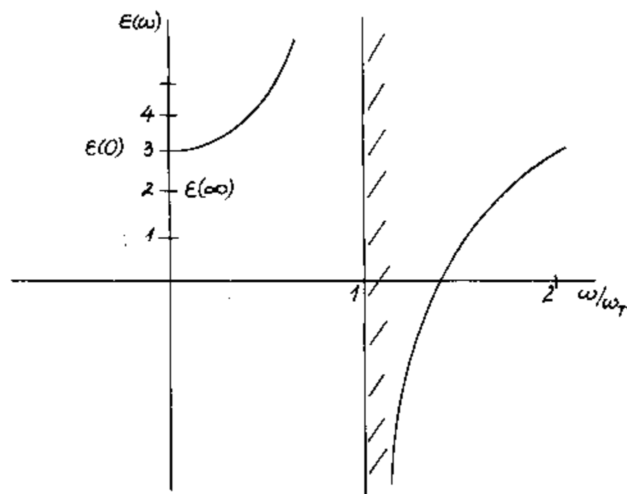
μ là khối lượng hiệu dụng của đôi ion, ω_T là tần số ứng với $K \to 0$ đối với nhánh quang. Như vậy khi $\omega = \omega_T$ ta thấy có cộng hưởng. Tác động của điện trường E làm các ion khác dấu dịch chuyển về 2 phía khác nhau và làm phân cực tinh thể. Mô men phân cực điện môi P được xác định như là mô men lưỡng cực của 1 thể tích đơn vị.

Nếu trong 1 đơn vị thể tích có N ion dương và N ion âm thì phần đóng góp vào phân cực do xê dịch trên là: $P=Ne(U-V)=\frac{Ne^2/\mu}{\omega_T{}^2-\omega^2}E$ nếu $\omega = \omega_T$ thì có cộng hưởng. Điện trường E ở đây là điện trường định xứ, nó không nhất thiết trùng với điện trường vĩ mô trung bình trong phương trình Maxwell. Phương trình trên dẫn tới sự phụ thuộc của hằng số điện môi vào tần số:

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon(\infty)+\frac{\omega_T{}^2}{\omega_T{}^2-\omega^2}[\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)] \qquad (3.18)$$

$\varepsilon(0)$ - hằng số điện môi tĩnh; $\varepsilon(\infty)$ - hằng số điện môi tần số cao (quang) gây bởi xê dịch các mây điện tử.

Kết quả thực nghiệm trình bày trên hình 3.9.



Hình 3.9. Đồ thị sự phụ thuộc của $\varepsilon(\omega)$ theo biểu thức trên với $\varepsilon(\infty) = 2$ và $\varepsilon(0) = 3$. Hằng số điện môi âm trong khoảng tần số từ $\omega = \omega_T$ đến $\omega = \omega_L = (3/2)^{1/2}\omega_T$, nghĩa là giữa cực của hàm $\varepsilon(\omega)$ và điểm không của hàm đó. Các sóng điện từ (chiếu lên bề mặt của môi trường) mà có tần số trong khoảng $\omega_T < \omega < \omega_L$ không lan truyền vào trong môi trường được mà phản xạ khỏi bề mặt của nó. Các giá trị của hàm điện môi ε là các giá trị tương đối.

§7. ĐIỂM KHÔNG VÀ CỰC CỦA HÀM ĐIỆN MÔI

Kết quả bất ngờ từ hàm (3.18) là sóng điện từ không lan truyền trong một vùng tần số cấm $\omega_T^2 < \omega^2 < \omega_L^2 \equiv \omega_T^2 \dfrac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}$.

Thay giá trị ω_L trên vào hàm (3.18):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\omega_T{}^2\varepsilon(0) - \omega_T{}^2\,\varepsilon(\infty)}{\omega_T{}^2 - \omega^2}$$

$$= \frac{\varepsilon(\infty)\omega_T{}^2 - \varepsilon(\infty)\omega^2 + \omega_T{}^2\varepsilon(0) - \omega_T{}^2\varepsilon(\infty)}{\omega_T{}^2 - \omega^2}$$

$$= \frac{\omega_L{}^2\dfrac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\omega^2}{\omega_T{}^2 - \omega^2}$$

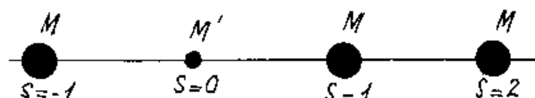
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty)\frac{\omega_L{}^2 - \omega^2}{\omega_T{}^2 - \omega^2} \qquad (3.19)$$

Đối với các tần số trong khoảng từ ω_T đến ω_L hàm điện môi âm. Như vậy có khoảng tần số cấm, trong vùng đó sóng điện từ không đi qua tinh thể được. Nó bị phản xạ, phản xạ này (phản xạ hồng ngoại) không liên quan đến cấu trúc tuần hoàn của tinh thể.

§8. DAO ĐỘNG CỦA CÁC PHONON ĐỊNH XỨ

Phổ phonon trong tinh thể có thể thay đổi do trong mạng có sai hỏng hoặc các nguyên tử tạp. Nếu thay 1 ion nhẹ hơn vào chỗ của ion nặng hơn (ví dụ H^- thay cho Cl^- trong KCl), ta được sai hỏng gọi là tâm tạp. Ta thấy 1 hình ảnh sau: ion H^- dao động với tần số cao trong sự bao bọc của các ion K^+ nặng. Dao động đó tạo ra mô men lưỡng cực điện. Mạng tinh thể ở gần H^- dễ bị biến dạng do quá trình chuyển động, nhưng giá trị biến dạng giảm nhanh khi khoảng cách tới H^- tăng lên. Dao động như vậy gọi là phonon định xứ, phonon định xứ được nghiên cứu bằng thực nghiệm hấp thụ quang học.

Bài toán đơn giản nhất là dao động của chuỗi các nguyên tử trong đó tất cả các nguyên tử có khối lượng M, chỉ 1 nguyên tử có khối lượng M' < M.



Hình 3.10. Chuỗi các nguyên tử có 1 nguyên tử nhẹ.

Xét tương tác của các nguyên tử gần nhất, tần số dao động chuẩn tắc tại ion nhẹ cao hơn ω_{max} của mạng không có tạp.

Hệ số lực tương tác giữa các ion giống nhau. Hệ phương trình dao động:

$$M'\frac{d^2u_0}{dt^2} = C(u_1 + u_{-1} - 2u_0)$$
$$M\frac{d^2u_1}{dt^2} = C(u_2 + u_0 - 2u_1) \tag{3.20}$$

Ta tìm nghiệm dưới dạng exp tắt dần, do đi xa khỏi s = 0 khi M' → M thì tiến tới hàm dao động chuẩn tắc với tần số cực đại đối với mạng không có sai hỏng. Nghiệm ở biên giới vùng đối với mạng không kích thích có dạng: $sk_{max}a = \pm s\pi$:

$$u_S = U(0)\cos\pi e^{-i\omega t} \equiv U(0)(-1)^S e^{-i\omega t}$$

trong đó U(0) là biên độ.

Đối với mạng bị vi phạm: $u_S = U(0)(-1)^S e^{-i\omega t} e^{-|S|\alpha}$, giá trị α cần phải được xác định.

Bây giờ thay u_S vào phương trình dao động:

$$\frac{d^2u_S}{dt^2} = -\omega^2 u_S$$

Với các giá trị s khác nhau: s = 1, - 1, 0 có các hàm dịch chuyển tương ứng:

$$u_1 = U(0)(-1)^1 e^{-i\omega t}e^{-\alpha} = -U(0)e^{-i\omega t}e^{-\alpha}$$
$$u_{-1} = U(0)(-1)^{-1} e^{-i\omega t}e^{-\alpha} = -U(0)e^{-i\omega t}e^{-\alpha}$$
$$u_0 = U(0)(-1)^0 e^{-i\omega t}e^0 = U(0)e^{-i\omega t}$$

và
$$\frac{d^2u_0}{dt^2} = U(0)(-1)^0 e^{-i\omega t}e^0(-\omega^2) = -\omega^2 U(0)e^{-i\omega t}$$

Thay vào phương trình: $M'\frac{d^2u_0}{dt^2} = C(u_1 + u_{-1} - 2u_0)$ trong (3.20), có:

$$-M'\omega^2 U(0)e^{-i\omega t} = C[-U(0)e^{-i\omega t}e^{-\alpha} - U(0)e^{-i\omega t}e^{-\alpha} - 2U(0)e^{-i\omega t}]$$
$$-M'\omega^2 = -C(2e^{-\alpha} + 2)$$

hay:
$$\omega^2 = \frac{C}{M'}(2 + 2e^{-\alpha}) \tag{3.20a}$$

Với s = 1 và s = 2 có:

$$\frac{d^2u_1}{dt^2} = \omega^2 U(0)e^{-i\omega t}e^{-\alpha}$$

$$u_2 = U(0)(-1)^2 e^{-i\omega t}e^{-2\alpha}$$

Thay vào phương trình: $M\frac{d^2u_1}{dt^2} = C(u_2 + u_0 - 2u_1)$ trong (3.20), có:

$$M\omega^2 U(0)e^{-i\omega t}e^{-\alpha} = C[U(0)e^{-i\omega t}e^{-2\alpha} + U(0)e^{-i\omega t} + 2U(0)e^{-i\omega t}e^{-\alpha}]$$

$$M\omega^2 = C(e^{-\alpha} + e^{\alpha} + 2)$$

Hay $$\omega^2 = \frac{C}{M}(2 + e^{-\alpha} + e^{\alpha}) \quad (3.20b)$$

Để 2 phương trình (3.20a) và (3.20b) trùng nhau lấy: $e^{\alpha} = \frac{2M - M'}{M'}$. Từ (3.20a) ta có:

$$\omega^2 = \frac{C}{M'}\left(2 + 2\frac{M'}{2M - M'}\right) = \omega^2_{max}\cdot\frac{M^2}{2MM' - M'^2}$$

với: $\omega^2_{max} = \left(\frac{4C}{M}\right)^{1/2}$.

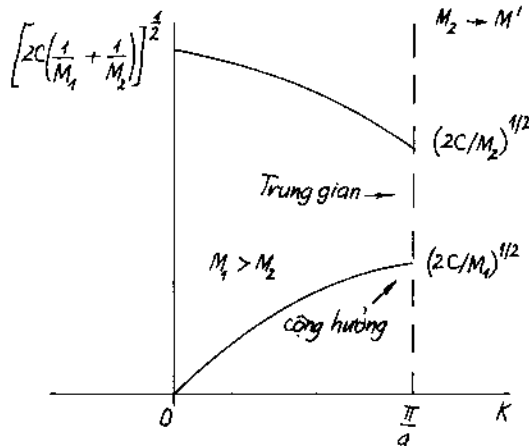
Nếu M' << M thì $\omega^2 = \omega^2_{max}\left(\frac{M}{2M'}\right)$, suy ra $\omega > \omega_{max}$.

Tần số của dao động định xứ lớn hơn tần số của phonon trong tinh thể sạch.

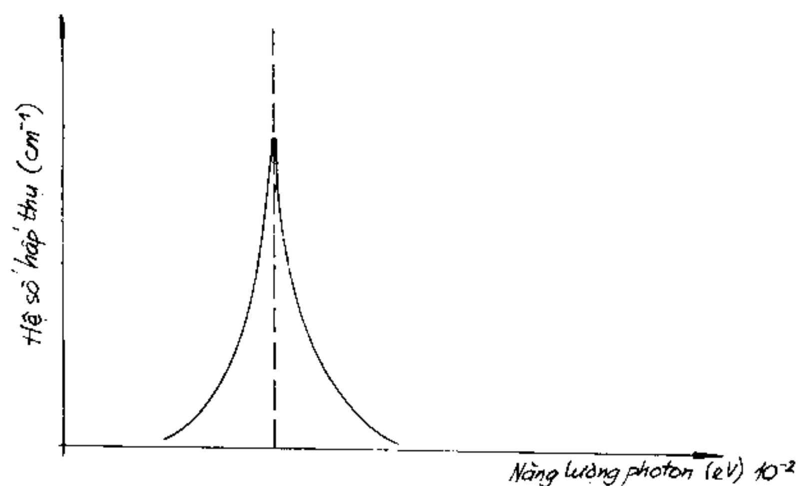
Trạng thái trung gian: Tần số nằm giữa khoảng nhánh âm và nhánh quang ví dụ thay I^- vào chỗ của Cl^- trong KCl.

Trạng thái cộng hưởng: khi thay 1 nguyên tử nặng vào chỗ nguyên tử nhẹ, ví dụ thay Ag^+ vào chỗ K^+ trong KI.

Biên độ dao động của nguyên tử tạp tăng mạnh. Tần số của nó nằm trong vùng cho phép của tần số phonon tinh thể hoàn chỉnh ban đầu.



Hình 3.11. Vùng trung gian và vùng cộng hưởng



Hình 3.12. Phổ hấp thụ photon hồng ngoại.

Thực nghiệm đo phổ hấp thụ photon hồng ngoại có dạng trên hình 3.12.

Với $h\nu_0 = hc/\lambda_0 \to \lambda_0 \sim 2{,}1.10^{-4}$cm khi chiếu hồng ngoại vào tinh thể có tạp (H^- trong KCl) các phonon định xứ sinh ra do hấp thụ năng lượng của các photon hồng ngoại có tần số ν_0.

Chương IV

CÁC TÍNH CHẤT NHIỆT CỦA ĐIỆN MÔI

Trong chương này ta sẽ trình bày lý thuyết gần đúng về nhiệt dung của Einstein và Debye trên cơ sở nghiên cứu các dao động của mạng tinh thể, sau đó sẽ xem xét một số hiệu ứng liên quan đến tương tác phần điều hoà trong mạng. Việc nghiên cứu chỉ giới hạn đối với chất điện môi. Tính chất nhiệt của kim loại không đề cập trong chương này, vì chưa xét đến phần đóng góp của khí điện tử.

§1. NHIỆT DUNG CỦA MẠNG TINH THỂ

1.1. Một số điểm chung về nhiệt dung

Khi nói đến nhiệt dung ta thường nghĩ tới nhiệt dung ở thể tích không đổi C_V là đại lượng cơ bản hơn là nhiệt dung ở áp suất không đổi C_P mà C_P thường xác định được bằng thực nghiệm. Trong nhiệt động học ta có:

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 BVT$$

α là hệ số giãn nở nhiệt tuyến tính, V - thể tích, B - mô đun nén thuỷ tĩnh. C_P và C_V nói chung không khác nhau nhiều ở nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ phòng.

Khi thể tích không đổi nhiệt dung được xác định:

$$C_V \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

trong đó S là entropi, E - nội năng, T - nhiệt độ tuyệt đối.

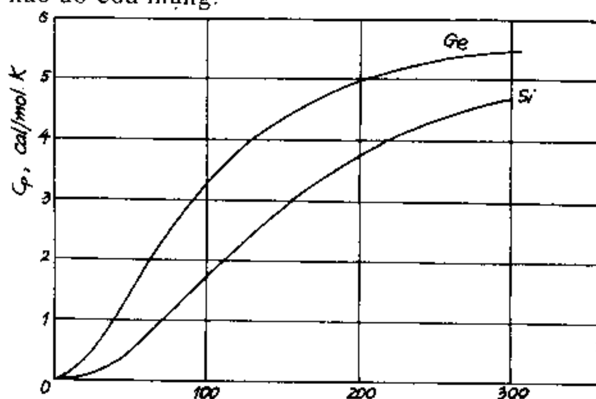
Từ thực nghiệm đối với nhiều vật rắn vô cơ, người ta đã tóm tắt 3 điểm như sau:

1. Tại nhiệt độ phòng các giá trị nhiệt dung của hầu hết các vật rắn cỡ $3Nk_B$ nghĩa là 25 Jun/mol.độ hay 6 calo/mol.độ; k_B là hằng số Boltzmann.

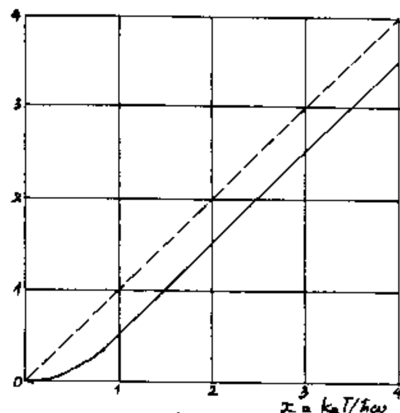
2. Ở nhiệt độ thấp nhiệt dung giảm mạnh và ở vùng gần độ không tuyệt đối, nhiệt dung tiến tới 0 theo T^3 đối với điện môi và theo T đối với kim loại. Nếu kim loại biến thành siêu dẫn (trạng thái siêu dẫn) thì định luật giảm nhiệt dung nhanh hơn T (hình 4.1a).

3. Trong các vật liệu từ thể rắn ở tất cả mọi vùng nhiệt độ có tồn tại trật tự hoá của hệ các mômen từ thì phần đóng góp do trật tự từ vào nhiệt dung là đáng kể. Dưới 0,1K trật tự hoá các mômen từ hạt nhân có thể có đóng góp rất lớn vào nhiệt dung.

Các dao động chuẩn tắc của mạng là độc lập, nếu đối với vật rắn đã cho có thể ứng dụng định luật Hooke. Năng lượng của dao động chuẩn tắc của mạng trong trường hợp này chỉ phụ thuộc vào tần số ω của nó, vào số lượng tử n của các trạng thái phonon và không phụ thuộc vào sự điền đầy các trạng thái riêng khác nào đó của mạng.



Hình 4.1a. Sự phụ thuộc của C_P vào nhiệt độ. Lưu ý đoạn ở nhiệt độ thấp (của Ge và Si).



Hình 4.1b. Đồ thị hàm phân bố Planck: Ở nhiệt độ cao số lượng tử trung bình n phụ thuộc tuyến tính. Đường đứt là giới hạn cổ điển.

Trong trạng thái cân bằng nhiệt ở nhiệt độ T giá trị trung bình của số lượng tử n xác định theo công thức Planck:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad \text{hay} \quad \langle n \rangle + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}\,\text{c}\tanh\frac{\hbar\omega}{2k_B T}$$

đồng thời là hàm phân bố phonon theo tần số. Ở đây ký hiệu < > là giá trị trung bình ở trạng thái cân bằng nhiệt (hình 4.1b).

Chú ý: $\tanh x = \dfrac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$; $\text{c}\tanh x = \dfrac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$; $x = k_B T/\hbar\omega$.

1.2. Dẫn dắt hàm phân bố Planck

Xét hệ các dao động tử giống nhau ở trạng thái cân bằng nhiệt. Tỷ số giữa số lượng tử ở trạng thái lượng tử kích thích thứ (n + 1) và thứ n theo phân bố Boltzmann:

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = e^{-\hbar\omega/\tau} \quad (\tau = k_B T)$$

Lúc đó tỷ số dao động tử ở trạng thái lượng tử thứ n đối với tổng số dao động tử:

$$\frac{N_n}{\sum_{S=0}^{\infty} N_S} = \frac{e^{-n\hbar\omega/\tau}}{\sum_{S=0}^{\infty} e^{-S\hbar\omega/\tau}}$$

Từ đây ta thấy đối với hệ các dao động tử giá trị trung bình của số lượng tử n ứng với trạng thái kích thích là:

$$< n > = \frac{\sum_S S e^{-S\hbar\omega/\tau}}{\sum_S e^{-S\hbar\omega/\tau}}$$

Thực hiện lấy tổng ở mẫu bằng cách lấy tổng của cấp số nhân: $\sum_S X^S = \frac{1}{1-X}$

trong đó X = exp(-ħω/τ). Dễ dàng thực hiện lấy tổng ở tử:

$$\sum_S S X^S = X \frac{d}{dX} \sum_S X^S = \frac{X}{(1-X)^2}$$

Từ đây có phân bố Planck:

$$< n > = \frac{X}{1-X} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \qquad (4.1)$$

Hình 4.1b cho thấy khi $\hbar\omega << k_B T$ thì $< n > \approx k_B T / \hbar\omega$ vì $e^{\hbar\omega/\tau} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{\tau} + ...$

Ở đây sự điền đầy trạng thái là cổ điển với ý nghĩa là năng lượng mỗi dao động tử bằng $<n>\hbar\omega \approx k_B T$. Gần đúng thô cũng đạt được khi $\hbar\omega/k_B T \approx 1$.

Ở nhiệt độ thấp tỷ số $\hbar\omega/k_B T >> 1$ ta có:

$$< n > \approx e^{-\hbar\omega/\tau}$$

Chú ý:

$$< n > \approx \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

Suy ra $<n>\hbar\omega \approx k_B T$ đúng với giá trị cổ điển. Còn khi $e^{\hbar\omega/\tau} >> 1$, có $\dfrac{1}{e^{\hbar\omega/\tau}-1} \approx e^{-\hbar\omega/\tau}$.

1.3. Mô hình Einstein

Năng lượng trung bình của dao động tử phụ thuộc tuyến tính vào tần số ω và bằng <n>ħω. Năng lượng E của hệ từ N dao động tử 1 chiều có cùng 1 tần số cộng hưởng ω bằng tổng năng lượng các dao động tử: $E = N<n>\hbar\omega = \dfrac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau}-1}$ và nhiệt dung của hệ các dao động tử:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T}-1}\right)$$

$$= N\hbar\omega\left(-\frac{e^{\hbar\omega/k_B T}\dfrac{(-\hbar\omega)}{k_B(T)^2}}{(e^{\hbar\omega/k_B T}-1)^2}\right) = Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau}-1)^2}$$

$$C_V = Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/kT}-1)^2} = Nk_B X^2\frac{e^X}{(e^X-1)^2} \quad \text{với } X = \frac{\hbar\omega}{k_B T}.$$

Ở nhiệt độ cao:

$$X = \frac{\hbar\omega}{k_B T} << 1 \text{ tức } k_B T >> \hbar\omega \text{ nên } e^{\hbar\omega/\tau} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{\tau} \text{ hay } e^X \cong 1 + X.$$

Có 3 bậc tự do nên nhân với 3 và bỏ qua X ở tử số:

$$C_V = 3Nk_B X^2\frac{1+X}{(1+X-1)^2} \approx 3Nk_B \qquad (4.2)$$

Ở nhiệt độ thấp: $k_B T << \hbar\omega$, suy ra $\dfrac{\hbar\omega}{k_B T} = X >> 1$. Vì $e^X >> 1$ nên $C_V = Nk_B X^2\dfrac{e^X}{e^{2X}}$:

$$C_V \sim e^{-X} \text{ hay } C_V \sim e^{-\hbar\omega/\tau};\ C_V = Nk_B X^2 e^{-X} \qquad (4.3)$$

Có thể tính ngắn gọn bằng cách làm gần đúng hàm phân bố Planck như sau:

Tại nhiệt độ cao: $k_B T >> \hbar\omega$ thì:

$$< n > = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad \text{và} \quad E = N\frac{k_B T}{\hbar\omega}.\hbar\omega = Nk_B T$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = Nk_B$$

Với ba bậc tự do có: $C_V = 3Nk_B$

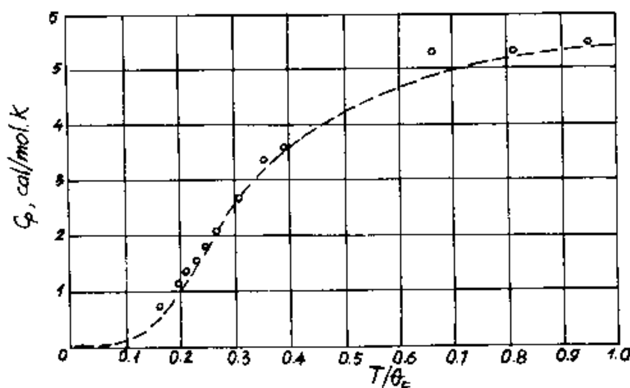
Tại nhiệt độ thấp: $k_B T << \hbar\omega$ thì:

$$< n > \approx e^{-\hbar\omega/k_B T} \quad \text{và} \quad E = Ne^{-\hbar\omega/k_B T}.\hbar\omega$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = N\hbar\omega e^{-\hbar\omega/k_B T}.\frac{\hbar\omega}{(k_B T)^2}k_B = N\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 k_B e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

Có $C_V \sim e^{-\hbar\omega/k_B T}$

Sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ được vẽ trên hình 4.2. Với nhiệt độ đặc trưng: $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B = 1320$ K cho kim cương.



Hình 4.2. Nhiệt dung C_V theo mô hình Einstein.

Như vậy theo mô hình của Einstein sự đóng góp của N dao động tử có cùng tần số được xác định theo (4.2 và 4.3). Nếu lấy 3N thay cho N vì mỗi dao động tử có 3 bậc tự do như vậy giá trị giới hạn ở nhiệt độ cao là: $C_V = 3Nk_B$ *bằng giá trị gần đúng theo định luật của Dulong-Petit.*

Khi ở nhiệt độ thấp $C_V \sim e^{-\hbar\omega/\tau}$. Nhưng thực nghiệm cho thấy ở nhiệt độ thấp phần đóng góp của mạng $C_V \sim T^3$, kết quả này trùng với mẫu Debye, còn mẫu Einstein không giải thích được trường hợp nhiệt độ thấp.

Nhược điểm của mẫu Einstein là giả thiết tần số của tất cả các dao động là như nhau.

Điều mà Einstein làm được là đã chứng minh rằng phải lượng tử hoá dao động cơ của các dao động tử như Planck đã làm đối với sóng ánh sáng.

Ứng dụng của mô hình chất rắn Einstein đã giải thích thuyết phục tại sao khi T tiến tới 0 thì nhiệt dung giảm nhanh tới 0. Mô hình Einstein phù hợp với việc tính gần đúng đối với nhánh quang của phonon (chương III).

§2. TÍNH SỐ DAO ĐỘNG CHUẨN TẮC

Để có các yếu tố cần thiết cho mô hình Debye cần phải tính số dao động chuẩn tắc. Ở trạng thái cân bằng nhiệt, năng lượng E của tập hợp các dao động tử có tần số ω_k khác nhau bằng tổng của các năng lượng $\hbar\omega_k$:

$$E = \sum_k < n_k > \hbar\omega_k \tag{4.4}$$

Trong đó mỗi giá trị $<n_k>$ gắn với một giá trị ω_k nào đó trong phân bố Planck. Thông thường để tiện lợi người ta thay lấy tổng bằng lấy tích phân.

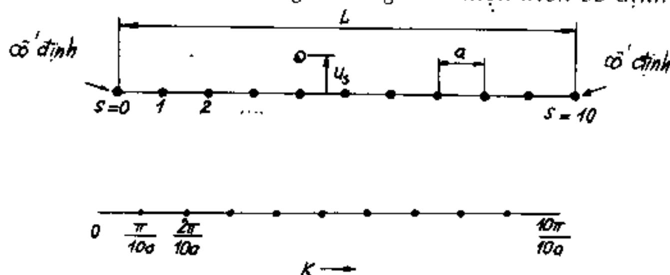
Giả thiết cho số dao động chuẩn tắc trong vùng tần số ω và $\omega + d\omega$ là $D(\omega)d\omega$ lúc đó năng lượng là:

$$E = \int d\omega D(\omega) < n(\omega, T) > \hbar\omega \tag{4.5}$$

Khi biết E, dễ dàng tìm được nhiệt dung bằng cách lấy đạo hàm E theo T, dẫn tới việc lấy đạo hàm $<n(\omega, T)>$. Vấn đề chính còn lại là tìm $D(\omega)$ đó là hàm cho số trạng thái trên đơn vị dài của dải tần. Hàm này được gọi là *hàm mật độ trạng thái*.

2.1. Hàm mật độ trạng thái trong trường hợp 1 chiều

Giá trị cho phép của véc tơ sóng k trong điều kiện biên cố định:



Hình 4.3. Chuỗi hạt đàn hồi gồm N + 1 nguyên tử và các giá trị véc tơ sóng cho phép.

Ta xét bài toán sóng đàn hồi của chuỗi hạt (hình 4.3). Giả sử số hạt là N + 1. Trong đó a là khoảng cách giữa chúng, L = 10a là độ dài của chuỗi. Giả sử các hạt s = 0, s = 10 nằm ở hai đầu của chuỗi và bị gim chặt. Mỗi một dao động chuẩn tắc là sóng đứng $u_s = U(0)e^{-i\omega_k t}\sin ska$ không lan truyền được. Trong đó ω_k phụ thuộc vào k tương ứng với định luật tán sắc:

$$\omega^2 = \frac{2}{M}\sum_{P>0} C_p(1-\cos pka)$$

Ở đây các giá trị cho phép của k giới hạn và xác định bởi điều kiện biên cố định: $u_S \sim \sin 10ka = \sin 0ka = 0$, suy ra $10ka = n\pi$. Vậy: $k = \frac{n\pi}{10a}$.

Những giá trị k cho phép là: $k = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L}, ..., \frac{(N-1)\pi}{L}$, trong đó L = 10a.

Hàm mô tả sự dịch chuyển và cho nghiệm k = π/L có dạng: $u_S \sim \sin(s\pi a/L)$.

Nó bằng 0 khi s = 0 và khi s = N như là điều kiện biên đòi hỏi. Hàm cos(sπa/L) không đáp ứng điều kiện biên, nên không được chọn.

Đối với $k = N\pi/L = \pi/a = k_{max}$ ta có: $u_S \sim \sin s\pi$. Trong trường hợp này không có sự dịch chuyển nào đối với bất cứ nguyên tử nào, vì sin(sπ) = 0 đối với bất cứ s nào. Và như vậy ta có N - 1 giá trị k không phụ thuộc, số này bằng số hạt có thể dịch chuyển. Mỗi một giá trị k như vậy ứng với nghiệm dạng: $u_S = U(0)e^{-i\omega_K t}\sin ska$.

Trong trường hợp trên chuỗi 1 chiều của các hạt (mạng 1 chiều hằng số mạng a) có 1 dao động chuẩn tắc trên mỗi đoạn giá trị k bằng Δk = π/L, do đó số dao động trên một đơn vị các giá trị k bằng L/π đối với $k \le \frac{\pi}{a}$ và bằng 0 đối với $k > \pi/a$.

Tính hàm mật độ trạng thái:

Ta cần biết hàm D(ω) là số dao động trên một đơn vị dài của dải tần số. Số trạng thái D(ω)dω trong khoảng dω ở gần ω có thể viết dưới dạng:

$$D(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi}.\frac{dk}{d\omega}d\omega = \frac{L}{\pi}.\frac{d\omega}{d\omega/dk} \qquad (4.6)$$

Vận tốc nhóm dω/dk có thể nhận được từ định luật tán sắc ω(k). Hàm D(ω) có điểm đặc biệt trong các trường hợp khi đồ thị hàm số ω(k) nằm ngang nghĩa là trên đoạn nằm ngang vận tốc nhóm bằng 0.

Trong gần đúng Debye coi môi trường là liên tục, ta cho ω(k) = vk do đó dω/dk = v là vận tốc không đổi của âm thanh. Trong trường hợp 1 chiều ta có:

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi v} \text{ khi } \omega_D \le \frac{v\pi}{a} \qquad (4.7)$$

và D(ω) = 0 trong các trường hợp còn lại, phổ bị cắt ở $\omega_D = v\pi/a$ để tổng số các dao động chuẩn tắc là đúng, nghĩa là bằng số hạt N. Biểu thức D(ω) = L/(πv)

là mật độ trạng thái đối với mỗi loại phân cực. Nếu đối với mỗi giá trị k có 3 dao động (đối với 3 loại phân cực) thì biểu thức D(ω) phải lấy tổng theo 3 phân cực. Với mỗi loại phân cực dùng các giá trị vận tốc âm thanh v.

Có thể ứng dụng cách tính trên cho một số trường hợp sau:

• Đối với N dao động tử Einstein có tần số ω_E ta có:

$$D(\omega) = N\delta.(\omega - \omega_E) \tag{4.8}$$

Hàm δ là hàm Delta Dirac, nó có tính chất sau:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x)\delta(x - a) = f(a)$$

Đối với bất kỳ hàm f(x) nào. Trong giới hạn có thể xét hàm δ của Dirac như một hàm với cực rất nhọn.

• Hàm tán sắc với chuỗi các nguyên tử khác nhau khi chỉ tính đến tương tác của các nguyên tử gần nhất có dạng dưới đây:

$$\omega = \left(\frac{4C_1}{M}\right)^{1/2} \left|\sin\frac{ka}{2}\right|$$

Đối với các tương tác của các lớp song song: $\omega = \omega_{max}\left|\sin\frac{1}{2}ka\right|$, với a là khoảng cách giữa các nguyên tử, ω_{max} - tần số cực đại. Tính theo k:

$$k = \frac{2}{a}\arcsin\frac{\omega}{\omega_{max}}$$

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{2}{a}\frac{1}{(\omega^2_{max} - \omega^2)^{1/2}}$$

Theo biểu thức tính mật độ trạng thái: D(ω) = L/πv ta có:

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi}\frac{dk}{d\omega} = \frac{2L}{\pi a}\frac{1}{(\omega^2_{max} - \omega^2)^{1/2}} \tag{4.9}$$

Hình 4.4 cho thấy hàm mật độ trạng thái có điểm đặc biệt vì dω/dk = 0 tại k = π/a.

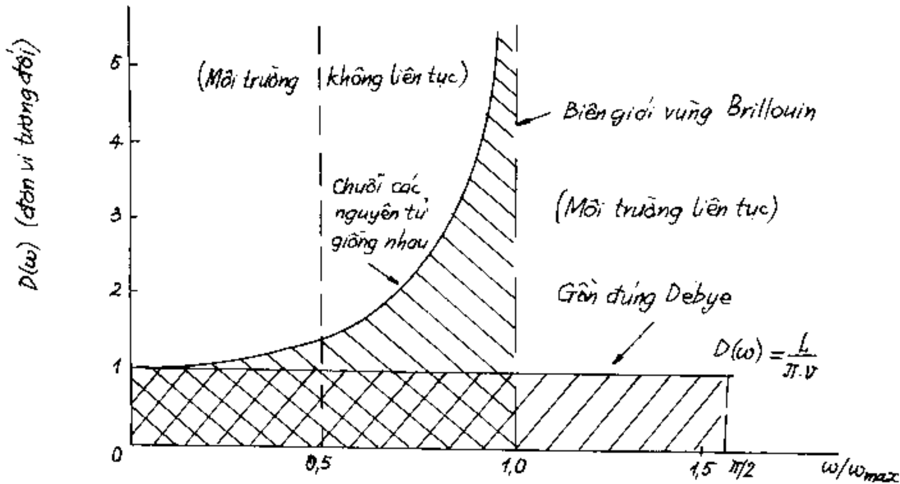
• Nếu chuỗi gồm 2 loại nguyên tử thì định luật tán sắc cho phương trình (3.13):

$$M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0$$

Khi tính tương tác giữa các nguyên tử gần nhất ta thu được nghiệm ứng với nhánh âm và nhánh quang.

Đối với nhánh âm hàm mật độ trạng thái:

$$D(\omega) = \frac{2L}{\pi a} \cdot \frac{1}{(\omega^2{}_{max} - \omega^2)^{1/2}} \qquad (4.10)$$



Hình 4.4. Mật độ trạng thái D(ω) đối với phonon trong trường hợp mẫu là chuỗi nguyên tử giống nhau, chỉ tính đến tương tác của các nguyên tử gần nhau nhất. Gần đúng Debye phải bị cắt ở $\omega_D = \pi\omega_{max}/2$ vì số trạng thái cho phép bằng số các nguyên tử (chỉ tách 2 lớp gần nhất $\omega/\omega_{max} = 1$ khi $k = \pi/a$).

Đối với nhánh quang hàm mật độ trạng thái có các đặc thù ở các giá trị tần số giới hạn trên và dưới. Nếu khối lượng của một loại nguyên tử lớn hơn nhiều so với khối lượng của loại kia, thì ta thấy tần số dao động của nhánh quang gần như không phụ thuộc vào vectơ sóng, ở đây đạo hàm dω/dk gần tới 0, và mật độ trạng thái trên nhánh quang có thể lấy gần đúng bằng hàm δ. Tức là khi $M_1 >> M_2$ có thể làm gần đúng $\left[2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} \approx \left(\frac{2C}{M_2}\right)^{1/2} = \omega_E$ tương ứng với khoảng tần của nhánh quang và chính trong trường hợp này ta có 1 ví dụ về khả năng sử dụng mô hình Einstein. Năng lượng nhiệt ở nhánh âm có thể lấy gần đúng theo mô hình Debye còn năng lượng của các dao động quang tính theo mô hình Einstein. Năng lượng cũng như nhiệt dung của 2 loại dao động này cộng với nhau được.

2.2. Mật độ trạng thái trong trường hợp 3 chiều

Để tính hàm mật độ trạng thái của tinh thể 3 chiều ta tính các giá trị cho phép của véctơ sóng trong điều kiện biên tuần hoàn. Trong thực tế tinh thể là rất lớn so với mô hình chuỗi nên có thể coi điều kiện biên là tuần hoàn sẽ phù hợp hơn.

Tính số dao động tử với điều kiện biên tuần hoàn

Mô hình cho trường hợp điều kiện biên tuần hoàn là một chuỗi vòng đàn hồi của các nguyên tử (hình 4.5). Sự dịch chuyển của nguyên tử thứ N + s trùng với của nguyên tử thứ s.

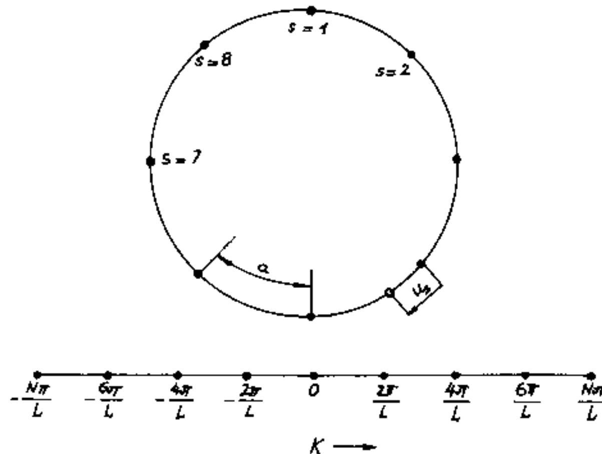
Nghĩa là $u_{N+s} = u_s$ hay u(sa) = u(sa + L). Hàm sóng sẽ đúng với cả hàm sin(ska) và cos(ska), vì nghiệm của sóng chạy là $u_s = U(0).\exp[i(ska - \omega_K t)]$. Tại biên hàm không bị triệt tiêu. Trong đó chiều dài của chuỗi là Na = L và ứng với sin(ska) và cos(ska) là sin(Lk) và cos(Lk).

Vậy:
$$Lk = 2\pi.n \quad \text{hay} \quad k = \frac{2\pi.n}{L}$$

n là số nguyên, ta có các giá trị:
$$k = 0, \pm\frac{2\pi}{L}, \pm\frac{4\pi}{L}, \pm\frac{6\pi}{L}, \ldots, \frac{N\pi}{L} \qquad (4.11)$$

Số dao động tử cũng giống như trường hợp biên cố định tức là bằng số hạt dao động, nhưng ở đây đúng với cả hàm cos nên có giá trị ± k. Hai giá trị biên chỉ có ý nghĩa đối với hàm cos mà thôi.

Trên mỗi đoạn $\Delta k = 2\pi/L$ có một giá trị k vì vậy trong trường hợp biên tuần hoàn số dao động tử trên 1 đơn vị véctơ sóng k là $L/2\pi$ đối với $-\pi/a \le k \le \pi/a$ và bằng 0 nếu ở ngoài vùng đó.



Hình 4.5. Chuỗi vòng đàn hồi của các nguyên tử và các giá trị véc tơ sóng cho phép.

Mật độ trạng thái trong trường hợp ba chiều

Xét trường hợp 3 chiều mà mô hình tinh thể là khối lập phương có cạnh là L chứa N^3 ô cơ sở và ứng dụng được điều kiện biên tuần hoàn. Các giá trị k cho phép trong trường hợp này được xác định theo điều kiện:

$$\exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] \equiv \exp\{i[k_x(x + L) + k_y(y + L) + k_z(z + L)]\}$$

Từ đây ta có: $$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; ...; \frac{N\pi}{L} \quad (4.12)$$

Do đó đối với thể tích $(2\pi/L)^3$ trong không gian k có 1 giá trị k cho phép và như vậy số giá trị k cho phép trên 1 đơn vị thể tích trong không gian k, đối với mỗi nhánh trong phân cực đã cho bằng:

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (4.13)$$

trong đó: $V = L^3$ - thể tích của tinh thể.

Trong gần đúng liên tục Debye, vận tốc âm được coi là không đổi $\omega(k) = v.k$. Tổng số N các dao động với véctơ sóng k trong (4.12) bằng tích của thể tích cầu bán kính k và số dao động có trong 1 đơn vị thể tích, nghĩa là với $(L/2\pi)^3$. Như vậy đối với mỗi loại phân cực ta có:

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} k_D{}^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi\omega_D{}^3}{3v^3} = \frac{V\omega_D{}^3}{6\pi^2 v^3} \quad (4.14)$$

Từ đây mật độ trạng thái $D(\omega)$ đối với mỗi loại phân cực bằng:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad (4.15)$$

Nếu mẫu chứa N ô cơ bản thì tổng số dao động (trạng thái) phonon âm bằng N và tần số Debye ω_D tại đó phổ liên tục bị cắt xác định bởi tỷ số:

$$\omega_D = v\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}},$$

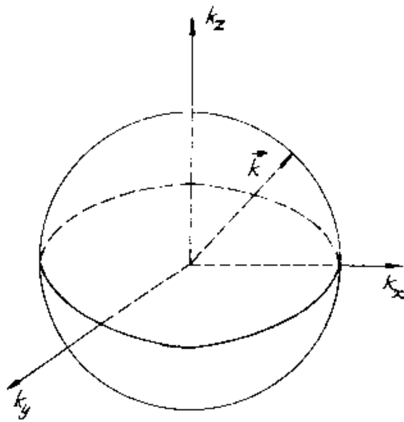
và véctơ sóng Debye: $$k_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \quad (4.16)$$

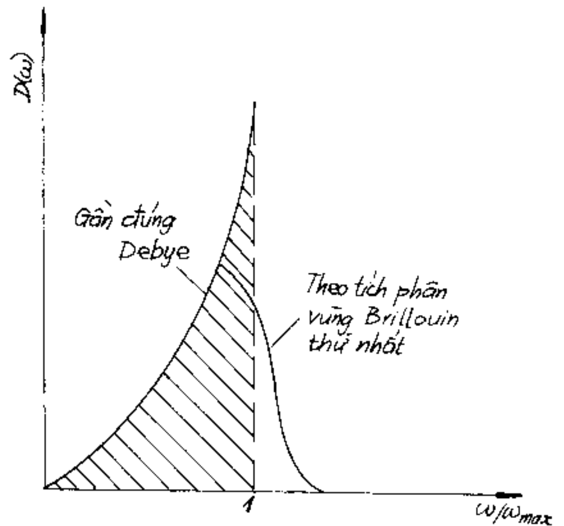
chỉ có các dao động với $k \le k_D$, các giá trị $k > k_D$ bị loại.

Nếu vận tốc của các phonon là không đổi thì khi lấy tích phân trong không gian k theo cầu Debye (hình 4.6a) ta được vùng gạch chéo, còn khi lấy tích phân theo vùng Brillouin thứ nhất đối với mạng lập phương đơn giản 1 loại nguyên tử tại $\omega = \omega_D$ không có gián đoạn mà thu được từng mảnh nhỏ (hình 4.6b).

$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} k^3$ đối với mỗi loại phân cực, mật độ trạng thái là:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \left(\frac{Vk^2}{2\pi^2}\right)\frac{dk}{d\omega} \quad (4.17)$$





Hình 4.6a. Cầu Debye.

Hình 4.6b. Hàm mật độ trạng thái D(ω).

§3. LÝ THUYẾT NHIỆT DUNG MẠNG THEO DEBYE

3.1. Nhiệt dung theo Debye

Nội năng của khí phonon trong tinh thể đối với mỗi phân cực:

$$E = \int d\omega\, D(\omega) < n(\omega, T) > \hbar\omega = \int d\omega\, D(\omega) n(\omega) \hbar\omega$$

$$= \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3}\right)\left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}\right)$$

Để đơn giản ta coi vận tốc phonon đối với 3 loại phân cực là như nhau và do đó để thu được năng lượng toàn phần ta có:

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} = \frac{3Vk_B{}^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \tag{4.18}$$

Với: $x \equiv \hbar\omega/k_B T \equiv \hbar\omega/\tau$ và $x_D = \dfrac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \dfrac{\theta_D}{T}$, trong đó:

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B}\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

được gọi là nhiệt độ Debye và $\omega_D = v\left(\dfrac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} = vk_B$ là tần số Debye.

Vậy: $$E = 9Nk_BT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \qquad (4.19)$$

N là số nguyên tử của mẫu, $x_D = \theta_D/T$.

Bây giờ tính được nhiệt dung bằng cách lấy đạo hàm E trong (4.18) theo nhiệt độ:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}\right); \quad C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2}\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2}$$

hay: $$C_V = 9Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \qquad (4.20)$$

Ta làm thử một phép tính đối với véctơ sóng k_D, ứng với ω_D ta có:

$$k_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

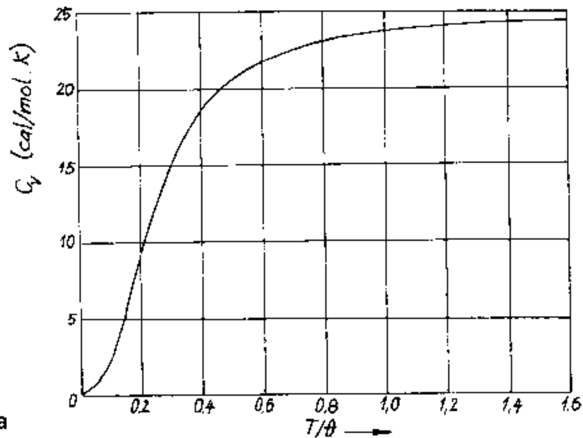
$v = 5.10^5$ cm/sec,

$N/L^3 = 10^{23}$ nguyên tử/cm^3

Nếu $\omega_D \approx 1.10^{14}$độ/sec:

$k_D \approx 2.10^8$ cm^{-1}

$= 2.10^{10}$m^{-1}.



Hình 4.7. Sự phụ thuộc nhiệt dung C_V của chất rắn vào nhiệt độ. Khi T tăng cao thì C_V tiến tới 24,943 J/mol.độ (giá trị cổ điển).

3.2. Định luật T^3 của Debye

Ở nhiệt độ rất thấp, biểu thức gần đúng đối với năng lượng có thể tính theo tích phân của E cho giới hạn trên bằng vô cùng.

Nghĩa là $T \to 0$, $x_D \to \infty$, vậy:

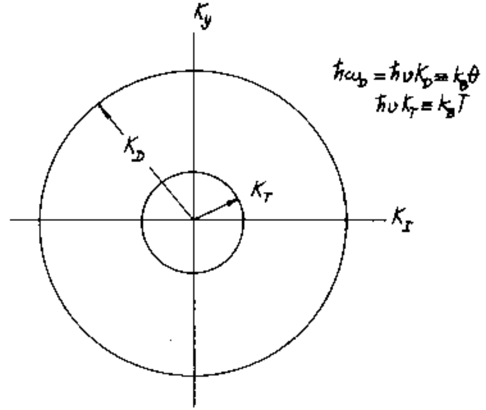
$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx . x^3 \sum_{S=1}^{\infty} e^{-Sx} = 6\sum_1^\infty \frac{1}{S^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

Tính theo bảng tính tích phân có: $E \approx \dfrac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\theta_D^3}$ khi $T << \theta_D$

Đối với nhiệt dung C_V ta có:

$$C_V \approx \frac{12}{5}\pi^4 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (4.21)$$

Đó là định luật gần đúng T^3 của Debye (hình 4.9). Ở nhiệt độ đủ thấp định luật gần đúng trên do các dao động nhánh âm được kích thích ứng với sóng dài, các dao động này được hiểu là các dao động đàn hồi của môi trường đàn hồi liên tục được mô tả bằng các hằng số đàn hồi vĩ mô. Có thể giải thích định luật T^3 bằng lập luận đơn giản sau:



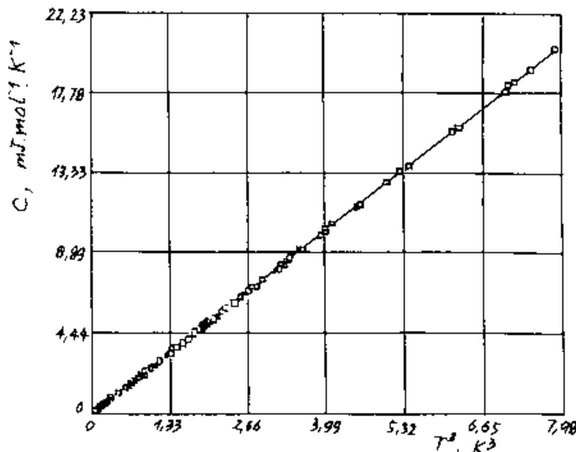
Hình 4.8. Cầu Debye, chỉ có các phonon với véctơ sóng k_T đóng góp vào nhiệt dung. Có thể coi $hvk_T \equiv k_BT$.

Ở nhiệt độ thấp chỉ kích thích 1 khối lượng đáng kể các dao động mạng mà năng lượng $\hbar\omega \leq k_BT$, đặc tính kích thích của các dao động này là gần như cổ điển vì năng lượng gần bằng k_BT và biểu diễn bởi định luật $\langle n\rangle \approx k_BT/\hbar\omega$. Thể tích không gian k chứa các điểm ứng với các trạng thái (dao động) được kích thích chiếm phần $\sim(k_T/k_D)^3 = (\omega_T/\omega_D)^3 = (T/\theta_D)^3$ của thể tích không gian k tức thể tích quả cầu bán kính k_D (hình 4.8).

k_D là giá trị véctơ sóng đặc trưng cho gần đúng Debye:

$$\hbar\omega_D \equiv \hbar v\, k_D \equiv k_B\theta$$

$$\hbar\omega_T = \hbar v\, k_T \equiv k_B T$$



Hình 4.9. Sự phụ thuộc $C_V \sim T^3$ của argon rắn ở nhiệt độ thấp, θ_D = 92,0 K.

Số dao động bị kích thích ~ $N(T/\theta_D)^3$

Năng lượng mỗi trạng thái ~ k_BT.

Nội năng ~ $Nk_BT(T/\theta_D)^3$.

Nhiệt dung ~ $4Nk_B(T/\theta_D)^3$. Tính cả 3 bậc tự do $C_V \approx 12Nk_B(T/\theta_D)^3$.

$$C_V = 234Nk_B(T/\theta_D)^3.$$

234 xuất hiện là do thừa số $(6\pi^2)^{1/3}$ có trong định nghĩa nhiệt độ Debye.

§4. CÁC TƯƠNG TÁC KHÔNG ĐIỀU HOÀ TRONG TINH THỂ

Khi xem xét lý thuyết dao động mạng bên trên ta chỉ giới hạn bởi hàm dịch chuyển dạng sin hoặc cos và trong hệ số đàn hồi chỉ để ý đến thành phần tỷ lệ với bình phương dịch chuyển. Đó là lý thuyết điều hoà, nó chứa đựng một số đặc thù và hậu quả là:

1. Không có giãn nở nhiệt.

2. Các hằng số đàn hồi đẳng áp và đẳng nhiệt bằng nhau.

3. Các hằng số đàn hồi không phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ.

4. Nhiệt dung ở nhiệt độ cao trở thành không đổi.

5. Hai sóng đàn hồi không tương tác với nhau, mỗi sóng riêng biệt, không bị phân ly và không thay đổi hình thái theo thời gian.

Chính xác là 5 điều kể trên không đúng với tinh thể thực. Nguyên nhân là trong phép gần đúng đã bỏ qua các số hạng phản điều hoà liên quan đến sự dịch chuyển không điều hoà giữa các nguyên tử. Dưới đây sẽ xét đến một số tính chất đơn giản nhất có liên quan đến tương tác phản điều hoà của các nguyên tử.

Giãn nở nhiệt

Nguyên nhân giãn nở nhiệt rất dễ hiểu. Nếu ta xét các dao động tử cổ điển có tính đến số hạng phản điều hoà trong biểu thức thế năng được viết ở dạng các dịch chuyển trung bình của các cặp nguyên tử ở nhiệt độ T. Gọi x là dịch chuyển của các nguyên tử khỏi vị trí cân bằng ở 0K. Ta có thế năng: $U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$ trong đó c, g, f là các hằng số dương. Thành phần chứa x^3 mô tả tính bất đối xứng về tương tác đẩy của các nguyên tử, x^4 thể hiện dao động ở biên độ cao.

Giá trị dịch chuyển trung bình tính được bằng cách dùng hàm phân bố Boltzmann, nó cho phép tính các giá trị x có thể ứng với nhiệt độ của chúng:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dx.xe^{-U(x)/\tau}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dxe^{-U(x)/\tau}} \qquad (4.22)$$

trong đó $\tau = k_BT$. Nếu sự dịch chuyển ở mức mà các số hạng phản điều hoà được coi là nhỏ so với k_BT thì hàm dưới dấu tích phân có thể phân tích thành chuỗi:

$$\int dx.xe^{-U(x)/\tau} \approx \int dxe^{-cx^2/\tau}(x + \frac{1}{\tau}gx^4 + \frac{1}{\tau}fx^5) = \frac{3\pi^2}{4}\frac{g}{c^{5/2}}\tau^{3/2}$$

$$\int dxe^{-U(x)/\tau} \approx \int dxe^{-cx^2/\tau} = \left(\frac{\pi\tau}{c}\right)^{1/2}$$

Trong trường hợp cổ điển đối với <x> ta có: $< x > = \frac{3g}{4c}k_BT$ được coi là độ giãn nở nhiệt.

Ta chú ý rằng trong biểu thức tích phân thứ nhất số hạng cx^2 là mũ hàm exp, ta chỉ phân tích: $\exp[\frac{1}{\tau}(gx^3 + fx^4)] \approx 1 + \frac{1}{\tau}gx^3 + \frac{1}{\tau}fx^4 + ...$ Cần lưu ý rằng trong trường hợp này ta không cần khí phonon lý tưởng nữa:

$$\alpha = \frac{1}{a_0}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right) = \frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial T} \qquad (4.23)$$

$\alpha \sim C_V$, nghĩa là $\alpha \sim T^3$ ở nhiệt độ thấp theo mô hình Debye và ở nhiệt độ cao không đổi theo mô hình Einstein.

§5. ĐỘ DẪN NHIỆT

5.1. Hệ số dẫn nhiệt

Xét dòng nhiệt không đổi qua dầm tạo bởi gradient nhiệt độ dT/dx, ta có:

$$J_U = -K\frac{dT}{dx}$$

trong đó J_U là dòng nhiệt lượng tức năng lượng đi qua thiết diện thẳng của dầm trong 1 đơn vị thời gian; K - hệ số dẫn nhiệt. Từ công thức trên cho thấy quá trình truyền nhiệt là quá trình ngẫu nhiên. Không phải nhiệt từ đầu này đi qua thanh tới đầu kia một cách thông suốt, có thể thấy quá trình này cũng tương tự như quá trình khuếch tán, nghĩa là trên đường đi cũng có các va chạm nhiều lần. Chính vì vậy mà Q phụ thuộc vào gradient nhiệt độ dT/dx chứ không phải phụ thuộc đơn thuần vào sự chênh lệch nhiệt độ giữa 2 đầu ΔT.

Trên cơ sở lý thuyết đơn giản động học của khí ta thấy dòng hạt (phân tử) chuyển động ở phương x bằng $\frac{1}{2}n < |v_x| >$, trong đó: n - số phân tử trong đơn vị thể tích. Ở trạng thái cân bằng dòng khí ở phương xuôi và ngược bằng nhau. Vận

tốc hạt $<|v_x|>$ là giá trị trung bình. Nếu c là nhiệt dung đối với một hạt thì khi chuyển động từ vùng thể tích có nhiệt độ định xứ T + ΔT sang vùng nhiệt độ T thì hạt mất đi nhiệt năng c.ΔT. Hiệu của nhiệt độ định xứ ΔT trên 2 đầu khoảng dài bằng bước chạy tự do:

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l_x = \frac{dT}{dx} v_x \tau_0$$

τ_0 - thời gian trung bình giữa các va đập.

Đối với dòng năng lượng toàn phần tạo bởi dòng các hạt 2 đầu tự do:

$$J_U = -n < v_x > .c.\frac{dT}{dx} v_x \tau_0 = -n < v_x{}^2 > c.\tau_0 \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} n < v^2 > c.\tau_0 \frac{dT}{dx}$$

Trong trường hợp phonon cũng vậy khi vận tốc cố định ta có viết biểu thức trên dưới dạng: $J_U = -\frac{1}{3} Cv\ l \frac{dT}{dx}$, trong đó $l \equiv v\tau_0$, C = nc. Do đó ta thu được:

$$K = \frac{1}{3} Cv.l \qquad (4.24)$$

C - nhiệt dung một đơn vị thể tích;

v - vận tốc trung bình của hạt;

l - độ dài bước chạy trung bình giữa 2 va đập.

5.2. Nhiệt trở của mạng

Giá trị trung bình của bước chạy tự do l của phonon được xác định bởi 2 quá trình: tán xạ hình học và tán xạ bởi các phonon khác. Nếu tương tác giữa các nguyên tử chỉ có số hạng điều hoà thì không có tán xạ bởi các phonon mà chỉ có tán bởi bề mặt tinh thể và các sai hỏng của mạng tinh thể. Có khả năng có những trạng thái mà các hiệu ứng này chiếm ưu thế. Nếu trong tương tác có thành phần phản điều hoà thì tương tác phản điều hoà giữa các phonon làm hạn chế bước chạy tự do l.

Bây giờ ta xét nhiệt trở gây ra bởi mạng, đây là vấn đề phức tạp. Có các lý thuyết gần đúng của Debye, Peieres về nhiệt trở.

Ở nhiệt độ cao l ~ 1/T. Có 1 số phonon tương tác với 1 phonon. Và số phonon được kích thích là:

$$<n> = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

$<n> \sim T$, suy ra tần số va đập tỷ lệ với số phonon do vậy bước chạy tự do l ~ 1/T.

Để có sự dẫn nhiệt cần phải có cơ chế đảm bảo và xác lập cân bằng nhiệt định xứ trong phân bố phonon. Có cơ chế này mới có cân bằng nhiệt ở một đầu có

nhiệt độ T_1 và đầu kia có nhiệt độ T_2. Độ dẫn nhiệt phụ thuộc vào l và cơ chế xác lập phân bố cân bằng thực sự các phonon.

Va đập của phonon với các sai hỏng tĩnh và biên giới tinh thể chưa đảm bảo xác lập cân bằng nhiệt vì các va đập này không làm thay đổi năng lượng của các phonon riêng biệt $\omega_2 = \omega_1$ (ω_2 - tần số của phonon bị tán xạ, ω_1 - tần số của phonon tới).

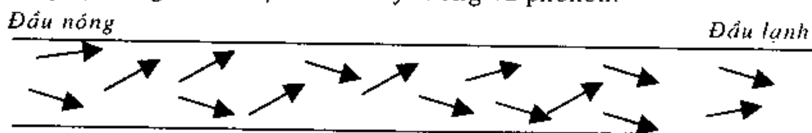
Trong quá trình va đập 3 phonon véctơ sóng bảo toàn:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$$

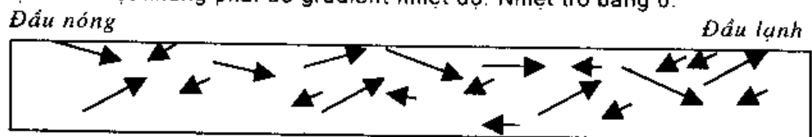
sẽ không xác lập được cân bằng vì khi va đập động lượng tổng cộng của cả khí phonon không thay đổi. Tổng động lượng của cả hệ phonon là: $\vec{j} = \sum_k \hbar\vec{k}n_{\vec{k}}$ được bảo toàn khi có va đập, vì khi có va đập sự thay đổi của j lại tính theo tổng $\vec{k}_3 - \vec{k}_2 - \vec{k}_1 = 0$, $n_{\vec{k}}$ là số phonon có véctơ sóng $\vec{k}$.

Do vậy mà j không đổi.

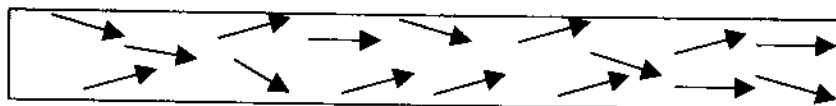
Nếu có trong thanh dẫn phân bố các phonon "nóng" với $j \neq 0$ thì phonon lan truyền trong thanh với j = const và như vậy không có nhiệt trở nào cả. Hình 4.10 cho thấy sự tương tự trong dẫn nhiệt bởi khí lý tưởng và phonon.



Hình 4.10a. Sơ đồ các nguyên tử (phân tử) trong ống hở 2 đầu. Va đập của các hạt với nhau không làm thay đổi động lượng tổng. Nhiệt tải đi do tải vật chất: luồng khí; sự dẫn nhiệt không phải do gradient nhiệt độ. Nhiệt trở bằng 0.

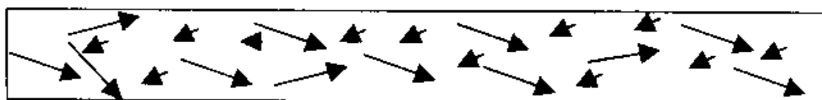


Hình 4.10b. Ống bịt kín 2 đầu, không có sự tải vật chất, các hạt không đi ra ngoài ống. Khi có gradient nhiệt độ, có va đập, tâm của các hạt có năng lượng lớn hơn đi về bên phải còn các hạt có vận tốc nhỏ hơn đi về bên trái do đó nhiệt dẫn về đầu lạnh.



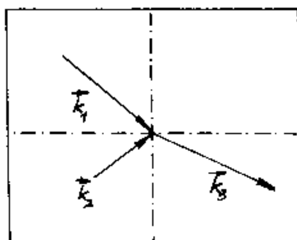
Hình 4.10c. Một đầu tinh thể phát phonon, từ đầu này tới đầu kia có dòng phonon. Nếu trong tinh thể chỉ có quá trình va đập bình thường của phonon (quá trình N) mà $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$ thì dòng phonon bảo toàn tổng động lượng khi va đập, phần phonon chảy suốt qua tinh thể giống như trường hợp hình 4.10a.

Quá trình U: $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G}$, $G \neq 0$

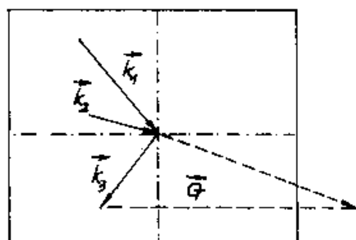


Hình 4.10d. Động lượng tổng của phonon thay đổi trong quá trình va đập, dòng phonon thứ cấp khi chuyển động về bên phải sẽ giảm đi nhanh chóng, các đầu tinh thể có thể là các đầu phát đồng thời là đầu thoát chuyển năng lượng tổng cộng giống như trên hình 4.10b, đối với các hạt.

Quá trình nhảy ngược: Phonon tương tác với phonon và nhường năng lượng cho mạng. Theo Peiers quá trình 3 phonon có dạng: $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G}$, trong đó $\vec{G}$ là véctơ mạng đảo; khi $\vec{G} \neq 0$ đó là quá trình nhảy ngược (hình 4.11b), $\vec{G} = 0$ là quá trình bình thường (hình 4.11a).



Hình 4.11a. Quá trình N.



Hình 4.11b. Quá trình U.

Khi $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ được một véctơ có đầu ở ngoài vùng Brillouin thứ nhất thì xảy ra quá trình U. Cần một véctơ mạng nghịch $\vec{G}$ để $\vec{k}_3$ có đầu mút trong vùng Brillouin thứ nhất. Như vậy véctơ sóng tổng cộng $\vec{k}_3$ trở thành âm.

Nhiệt trở cũng còn do phonon va đập với các sai hỏng của mạng như:

- Các hiệu ứng hình học trong màng mỏng hoặc mẫu có kích thước cỡ bước chạy tự do, trong trường hợp này sẽ có va đập với bề mặt mẫu. Những va đập đàn hồi không gây nhiệt trở, còn các va đập không đàn hồi sẽ gây nhiệt trở. $K \approx CvD$, trong đó: C - nhiệt dung (phụ thuộc nhiệt độ), $C \sim T^3$ ở nhiệt độ thấp; D - đường kính của mẫu khi bước chạy tự do là không đổi

- Va đập với các sai hỏng điểm như đồng vị, tạp, nút khuyết ... là các va đập không đàn hồi.

- Va đập với các sai hỏng khác như lệch mạng, song tinh ... cũng gây nhiệt trở.

Các va đập với sai hỏng điểm đều tương tự như va đập với các phonon khác trong quá trình U làm nhiệt trở tăng lên.

Chương V

KHÍ ĐIỆN TỬ TỰ DO FERMI

Trong các kim loại đặc trưng như kim loại kiềm, kim loại quý như Au, Ag, Cu các điện tử hoá trị của chúng được coi như tách khỏi nguyên tử và tạo ra trong tinh thể một khí điện tử, còn tại các nút mạng chỉ có các gốc ion. Các khí điện tử này được coi là tự do, nghĩa là bước chạy tự do của chúng lớn (10^8 - 10^9 khoảng cách giữa các nguyên tử). Hơn thế nữa sự va chạm giữa các điện tử cũng không có. Mẫu điện tử tự do tồn tại được là nhờ các lý do sau:

1. Các điện tử dẫn không bị tác động của các ion, vì các ion phân bố theo một mạng tuần hoàn đúng đắn, ở đó các sóng (*sóng điện từ*) lan truyền tự do như trong một cấu trúc tuần hoàn lý tưởng; hay có thể coi thế Coulomb của các ion $U(x) = 0$.

2. Các điện tử dẫn rất ít va chạm với nhau do chúng phải tuân theo nguyên lý Pauli. Khí điện tử không tương tác tuân theo nguyên lý Pauli được gọi là khí điện tử tự do Fermi.

§1. MỨC NĂNG LƯỢNG VÀ MẬT ĐỘ TRẠNG THÁI TRONG TRƯỜNG HỢP MỘT CHIỀU

Ta xét trường hợp này theo thuyết lượng tử có để ý đến nguyên lý Pauli. Giả sử điện tử có khối lượng m chuyển động giới hạn trong đoạn dài L, ở 2 đầu của đoạn này có hàng rào thế cao vô cùng. Hàng rào này thay cho các tương tác giữ điện tử ở trong tinh thể. Hàm sóng của điện tử $\Psi_n(x)$ được xác định bởi phương trình Schrödinger : $H\psi = \varepsilon\psi$.

Ta bỏ qua thế năng và vì thế toán tử Hamilton là $H = P^2/2m$, trong đó P là toán tử động lượng. Trong cơ học lượng tử toán tử động lượng $\widehat{P} = -i\hbar \frac{d}{dx}$, ta có:

$$H\Psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = \varepsilon_n \Psi_n \qquad (5.1)$$

trong đó: ε_n - năng lượng của điện tử ở trạng thái n mô tả bởi hàm sóng ψ_n. Điều kiện biên cố định: $\psi_n(0) = 0$ và $\psi_n(L) = 0$, vì có các rào thế ở 2 đầu.

Điều kiện biên trên được đáp ứng tự nhiên nếu hàm sóng có dạng hàm sin, còn n là số nửa bước sóng đặt trên đoạn L.

Thực vậy: $\psi_n \sim \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}x\right)$; $\frac{1}{2}n\lambda_n = L$ hay $\lambda_n = \frac{2L}{n}$. Vậy ta có hàm sóng:

$$\psi_n = A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

trong đó A là hằng số. Hàm ψ_n phải đáp ứng phương trình Schrödinger :

$$\frac{d\psi_n}{dx} = A\frac{n\pi}{L}\cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right); \quad \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = -A\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

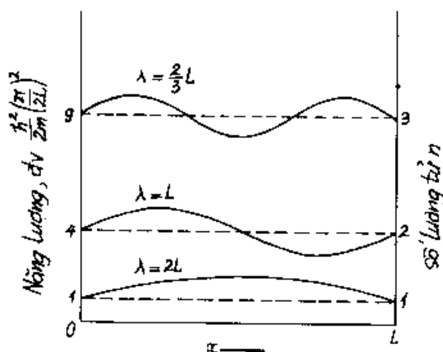
Thay ψ_n vào phương trình (5.1) suy ra giá trị riêng của năng lượng trong trường hợp một chiều:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2\psi_n = \varepsilon_n\psi_n$$

hay $$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \qquad (5.2)$$

Như vậy năng lượng là hàm bậc 2 của số lượng tử n.

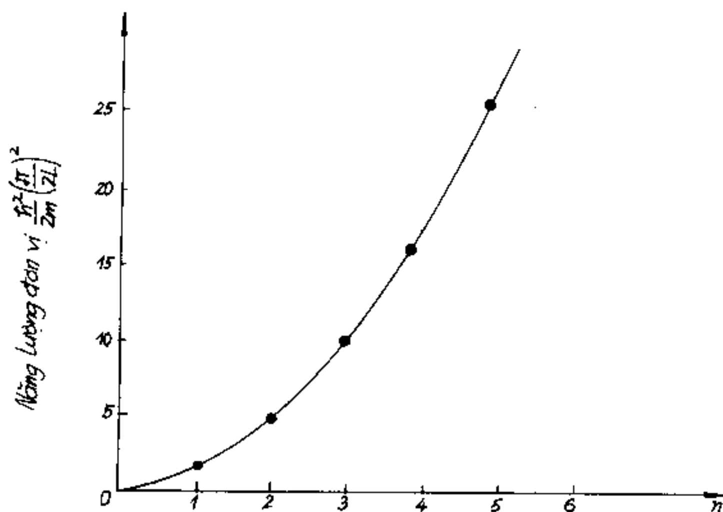
Mỗi mức năng lượng ứng với một trạng thái hay hàm sóng. Nếu số hàm sóng ứng với một giá trị cho trước của năng lượng nhiều hơn 1 ta có nhiều hàm sóng mô tả các trạng thái có cùng năng lượng gọi là mức suy biến.



Hình 5.1.
--- mức năng lượng; — hàm sóng; số lượng tử n bằng số nửa sóng trên đoạn L; mức năng lượng bằng $\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n}{2L}\right)^2$.

Giả sử có N điện tử trong hệ trên đoạn (0, L). Theo nguyên lý Pauli: không thể có 2 điện tử trong một trạng thái có cùng các số lượng tử giống nhau, nghĩa là mỗi một hàm sóng mô tả một trạng thái có thể bị chiếm bởi không quá một điện tử. Điều này đúng với cả hệ điện tử của các nguyên tử, phân tử và vật rắn.

Trong vật rắn một chiều số lượng tử của điện tử là n và n là các số nguyên, còn $m_S = \pm 1/2$ ứng với định hướng của spin. Trong một cặp trạng thái có số lượng tử n chung thì có 1 điện tử ứng với spin quay lên và 1 điện tử ứng với spin quay xuống.



Hình 5.2. Sự phụ thuộc năng lượng vào số lượng tử n.

Nếu hệ có 8 điện tử thì trong trạng thái cơ bản của hệ, việc chiếm các trạng thái riêng của điện tử sẽ tuân theo bảng dưới đây:

n	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
m_S	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Điện tử chiếm	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0

Ta kí hiệu n_F là số lượng tử của mức năng lượng bị chiếm cao nhất. Cách tính các mức từ n = 1 cho tới khi tất cả N điện tử đều chiếm mức năng lượng. Để tiện lợi ta lấy N sẽ là số chẵn thì số n đối với mức bị chiếm trên tính theo $2n_F = N$.

Năng lượng Fermi ε_F là năng lượng của điện tử ở mức cao nhất bị chiếm, nghĩa là khi $n = n_F$. Trong trường hợp một chiều:

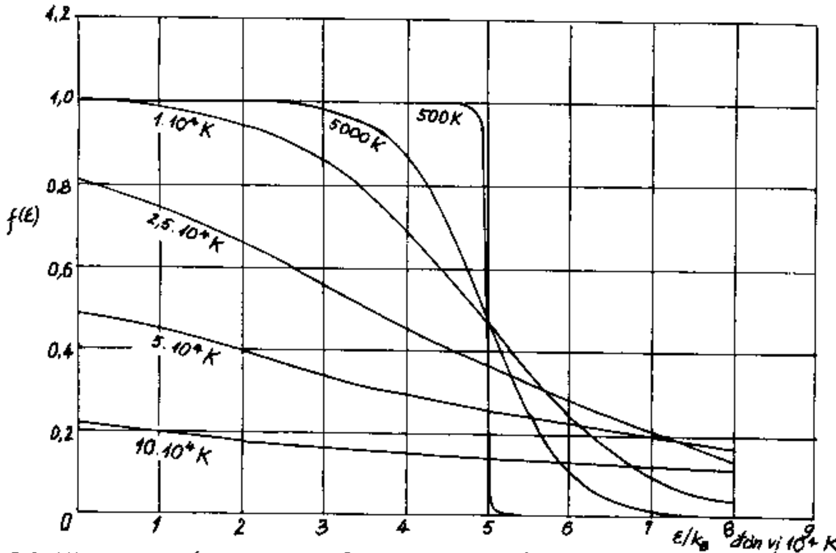
$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_F \pi}{L}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N\pi}{2L}\right)^2 \qquad (5.3)$$

§2. SỰ PHỤ THUỘC VÀO NHIỆT ĐỘ CỦA HÀM PHÂN BỐ FERMI-DIRAC

Trạng thái cơ bản của các hệ là trạng thái ở độ không tuyệt đối. Còn khi nhiệt độ tăng lên, đây là bài toán chuẩn của vật lý thống kê, lời giải của nó là hàm phân bố Fermi-Dirac.

Động năng của khí điện tử tăng lên khi nhiệt độ tăng, khi đó một số mức năng lượng bị để trống ở độ không tuyệt đối nay bị chiếm và đồng thời một phần các mức bị chiếm ở độ không tuyệt đối nay trở thành trống. Điều này được mô tả bởi đồ thị của hàm:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_BT} + 1} \qquad (5.4)$$

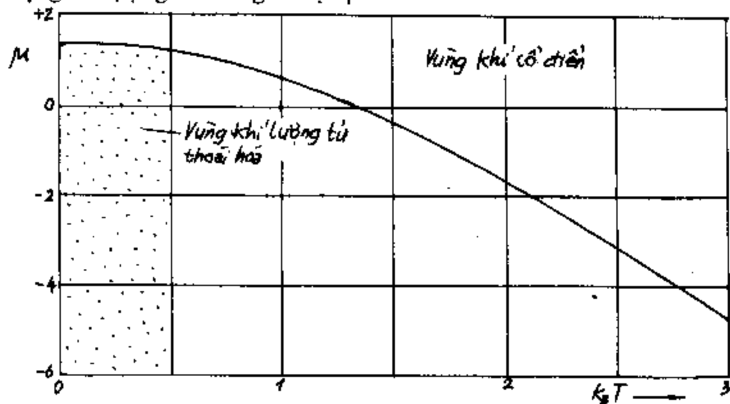


Hình 5.3. Hàm phân bố Fermi-Dirac ở các nhiệt độ đối với trường hợp: $T_F = \varepsilon_F/k_B$ = 50000K, khí điện tử 3 chiều, số hạt cố định không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hàm Fermi-Dirac cho thấy xác suất điện tử chiếm trạng thái ứng với mức năng lượng ε ở nhiệt độ T trong trạng thái cân bằng nhiệt của khí điện tử lý tưởng.

Đại lượng μ là hàm của nhiệt độ, trong bài toán cụ thể μ được xác định từ điều kiện không thay đổi số điện tử trong hệ, nghĩa là số điện tử bằng N. Ở độ không tuyệt đối $\mu = \varepsilon_F$, vì khi $T \to 0$ hàm f(ε) thay đổi bằng bước nhảy từ giá trị bằng 1 (mức điền đầy) đến giá trị 0 (mức trống), khi đó $\varepsilon = \varepsilon_F = \mu$.

Ở bất cứ nhiệt độ T > 0 nào khi ε = μ hàm f(ε) = 1/2 vì mẫu số bằng 2. Đại lượng μ gọi là thế hoá học, ở độ không tuyệt đối thế hoá học bằng năng lượng Fermi. Ở nhiệt độ thấp giá trị μ gần với giá trị ε_F.



Hình 5.4. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của thế hoá học đối với khí gồm các hạt Fermi (Fermion) không tương tác.

Từ đây ta định nghĩa *năng lượng Fermi là năng lượng của trạng thái cao nhất có điện tử chiếm ở không độ tuyệt đối*. Vùng hàm phân bố (phần đuôi của phân bố) tương ứng với giá trị năng lượng lớn. Khi $\varepsilon - \mu >> k_BT$, ta bỏ qua số 1 ở mẫu và $f(\varepsilon) \approx \exp[(\mu - \varepsilon)/k_BT]$. Hàm này gần với hàm phân bố cổ điển của Boltzmann.

§3. KHÍ ĐIỆN TỬ TỰ DO TRONG TRƯỜNG HỢP 3 CHIỀU

3.1. Bài toán ba chiều biên cố định

Phương trình Schrödinger đối với hạt tự do trong trường hợp 3 chiều có dạng:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k\psi_k(\vec{r}) \qquad (5.5)$$

Nếu điện tử bị giới hạn trong một thể tích hữu hạn có dạng hộp cạnh L thì nghiệm của phương trình này có dạng tương tự như hàm sóng trong trường hợp một chiều biên cố định:

$$\psi_n(\vec{r}) = A\sin\left(\frac{n_x\pi}{L}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{L}z\right) \qquad (5.6)$$

Hàm (5.6) đáp ứng điều kiện biên cố định trong đó n_x, n_Y, n_z là các số nguyên dương. Sóng bị dập tắt tại bề mặt của khối hộp.

3.2. Bài toán với điều kiện biên tuần hoàn

Tương tự như phonon, đòi hỏi là hàm sóng phải tuần hoàn theo x, y, z với chu kỳ L, nghĩa là:

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$$

và điều kiện tương tự đối với biến y và z. Hàm sóng đáp ứng phương trình (5.5) đối với hạt tự do và điều kiện biên tuần hoàn là sóng phẳng chạy: $\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$. Trong điều kiện các thành phần véctơ sóng $\vec{k}$ nhận các giá trị:

$$k_x = 0; \pm\frac{2\pi}{L}; \pm\frac{4\pi}{L}; \ldots \qquad (5.7)$$

và tương tự như vậy đối với k_Y và k_z tức là bất kỳ các thành phần nào của véctơ sóng $\vec{k}$ đều có giá trị dạng $2n\pi/L$ trong đó n là số nguyên âm hoặc dương, các thành phần của $\vec{k}$ là các số lượng tử của bài toán đang xét cùng với số lượng tử m_S, m_S cho hướng của spin. Với các giá trị trên của $\vec{k}$ tương tự như với phonon điều kiện biên tuần hoàn thoả mãn khi:

$$\exp[ik_x(x + L)] = \exp[i2n\pi(x + L)/L]$$

$$= \exp(i2n\pi x/L).\exp(i2n\pi) = \exp(i2n\pi x/L) = \exp(ik_x x)$$

Thay hàm sóng $\psi_k(\vec{r})$ vào phương trình (5.5) ta có:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x{}^2 + k_y{}^2 + k_z{}^2) \qquad (5.8)$$

Đây là giá trị riêng của năng lượng ε_k của trạng thái với véctơ sóng $\vec{k}$.

Độ dài của véctơ sóng liên hệ với bước sóng λ theo hệ thức: k = 2π/λ. Ứng với động lượng p trong cơ học lượng tử có toán tử $\hat{p} = -i\hbar\nabla$. Nếu tác động toán tử này lên hàm sóng $\psi_k(\vec{r}) = e^{ikr}$ ta có:

$$\hat{p}\psi_k(\vec{r}) = -i\hbar\nabla\psi_k(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r})$$

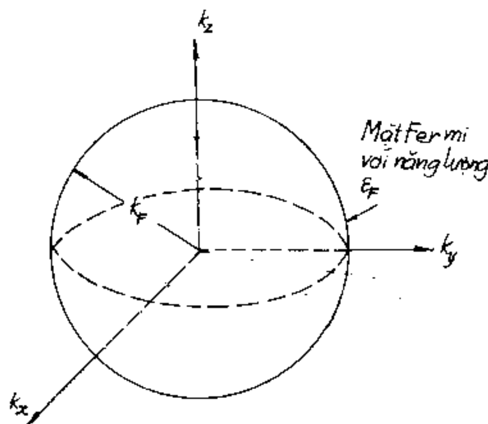
Từ đây ta thấy rằng sóng phẳng ψ_k là hàm riêng của toán tử động lượng $\hat{p}$, cùng với các giá trị riêng của toán tử động lượng $\hat{p}$ là $\hbar\vec{k}$. Vận tốc hạt trong trạng thái với véctơ sóng $\vec{k}$ được xác định bởi hệ thức:

$$\vec{v} = \hbar\vec{k}/m \qquad (5.9)$$

Ở trạng thái cơ bản của hệ gồm N điện tử có thể ghi các trạng thái bị chiếm bằng các điểm bên trong hình cầu trong không gian k. Năng lượng ứng với bề mặt của cầu là năng lượng Fermi, các véctơ sóng có độ dài bằng k_F tì đầu lên bề mặt cầu, còn chính mặt này được gọi là mặt Fermi (trường hợp này gọi là mặt cầu Fermi).

Đối với năng lượng Fermi ε_F ta có:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}k_F{}^2 \qquad (5.10)$$



Hình 5.5. Hệ N điện tử tự do ở trạng thái cơ bản, các trạng thái riêng biệt của điện tử bị chiếm (các điểm trong không gian k).

Từ điều kiện (5.7) của tập hợp các giá trị k_x, k_y, k_z ta thấy rằng ứng với hệ 3 giá trị của các thành phần véctơ sóng $\vec{k}$ ta có 1 thể tích $(2\pi/L)^3$.

Bán kính (trong hình 5.5) k_F được xác định từ:

$$\varepsilon_F = \hbar^2 k_F{}^2/2m.$$

ε_F là năng lượng của điện tử với véctơ sóng có độ dài k_F (mũi nhọn ở mặt Fermi).

Do đó số các trạng thái cho phép bằng:

$$2\frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2}k_F^3 = N \qquad (5.11)$$

Số 2 chỉ rằng có 2 giá trị spin m_S đối với mỗi giá trị cho phép k. Tổng số trạng thái cho bằng số điện tử, ta có:

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \qquad (5.12)$$

Ta thấy rằng bán kính cầu Fermi k_F chỉ phụ thuộc vào nồng độ hạt N/V mà không phụ thuộc vào khối lượng m, thay k_F vào biểu thức (5.10) tính ε_F ta có:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \qquad (5.13)$$

Đó là biểu thức biểu diễn sự phụ thuộc của năng lượng Fermi vào nồng độ điện tử N/V và khối lượng của nó. Đối với vận tốc điện tử trên mặt Fermi ta có:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \qquad (5.14)$$

Các giá trị k_F, v_F, ε_F được tính đối với hàng loạt các kim loại.

Nhiệt độ Fermi: $T_F = \varepsilon_F / k_B$ là nhiệt độ biểu kiến, nó không hề có ý nghĩa là nhiệt độ của khí điện tử (khí điện tử không có nhiệt độ).

Ví dụ: Cu ở nhiệt độ phòng có: N/V = 8,45 cm^{-3}; k_F = $1,36.10^8$ cm^{-1}; v_F = $1,57.10^8$ $cm.s^{-1}$; ε_F = 7 *eV*; T_F = $8,12.10^4$ *K*.

3.3. Mật độ trạng thái

Mật độ trạng thái D(ε) là số trạng thái có trong một khoảng đơn vị năng lượng ε. Để tính được D(ε) ta đi từ công thức tính năng lượng Fermi (5.13):

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \text{ hay } N = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

Mật độ trạng thái tại mức năng lượng Fermi là:

$$D(\varepsilon_F) = \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\varepsilon_F^{1/2} \qquad (5.15)$$

Ta có thể thu được kết quả đơn giản hơn:

$$\ln N = \frac{3}{2}\ln \varepsilon_F + \text{const}$$

hay:

$$\frac{dN}{N} = \frac{3}{2}.\frac{d\varepsilon_F}{\varepsilon_F}$$

Vậy: $$D(\varepsilon_F) = \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{3N}{2\varepsilon_F} \quad (5.16)$$

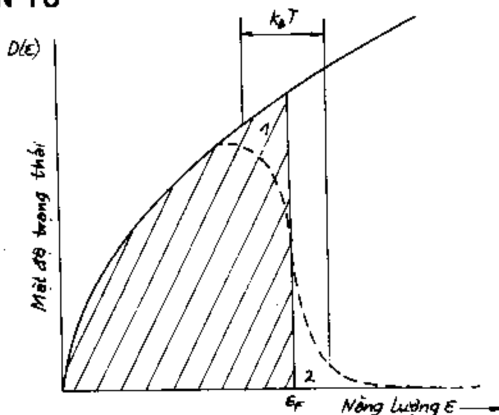
Như vậy với mức độ chính xác hệ số là 1 (thay cho 3/2), mật độ trạng thái hay số trạng thái trên một khoảng đơn vị năng lượng gần mức Fermi bằng tỷ số của số điện tử dẫn với năng lượng Fermi.

Kết quả (5.15) có thể áp dụng cho khí điện tử tự do khi tính mật độ trạng thái gần mặt đẳng năng ε bất kỳ. Năng lượng ε tỷ lệ với k^2; mỗi trạng thái lượng tử tại mức ε được xác định bởi véctơ song $\vec{k}$ và số lượng tử spin m_s. Kết quả này cũng áp dụng cho các hạt dẫn trong bán dẫn như trong chương 8 §3.

§4. NHIỆT DUNG CỦA KHÍ ĐIỆN TỬ

Theo thuyết cổ điển không thể giải thích được phần nhiệt dung của khí điện tử vì mỗi hạt tự do có nhiệt dung $3k_B/2$, k_B - hằng số Boltzmann; nếu có N nguyên tử, mỗi nguyên tử đóng góp 1 điện tử vào khí điện tử thì nhiệt dung điện tử là $3Nk_B/2$, kết quả này gấp 100 lần của thực nghiệm ở nhiệt độ phòng.

Chỉ sau khi có nguyên lí Pauli và khí điện tử Fermi ra đời cho thấy không phải tất cả các điện tử có năng lượng là k_BT. Khi ta nâng từ 0 *K* lên nhiệt độ T, chỉ có các điện tử ở các trạng thái năng lượng trong khoảng k_BT gần mức Fermi mới bị kích thích. Số lượng điện tử bị kích thích này thể hiện trên hình 5.6.



Hình 5.6. Mật độ trạng thái D(ε) là hàm năng lượng ε đối với khí điện tử tự do trong trường hợp 3 chiều, phần gạch chéo trạng thái chiếm ở 0K (từ năng lượng 0 đến ε_F). Vạch đứt ứng với vùng năng lượng bề rộng k_BT trong đó mật độ trạng thái bằng f(ε, T).D(ε) và mô tả đặc tính điền đầy của các trạng thái bởi các điện tử ở một nhiệt độ giới hạn T > 0 và $k_BT \ll \varepsilon_F$. Khi nhiệt độ của hệ tăng từ 0 tới T năng lượng trung bình của điện tử tăng do kích thích nhiệt từ vùng 1 sang vùng 2.

Điều này cho phép đánh giá định tính nhiệt dung của khí điện tử. Nếu N là tổng số điện tử, khi nhiệt độ tăng từ 0 lên T độ, chỉ phần T/T_F số điện tử được kích thích nhiệt, cho nên chỉ có ngần ấy phần điện tử có năng lượng trong vùng k_BT ở phần trên của phân bố năng lượng. Mỗi một điện tử trong số NT/T_F điện tử có một năng lượng nhiệt dư cỡ k_BT và tổng năng lượng ΔE kích thích nhiệt của các điện tử là:

$$\Delta E \approx \frac{NT}{T_F} k_B T$$

Nhiệt dung của điện tử: $C_{ele} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \approx Nk_B \frac{T}{T_F}$. Biểu thức này cho thấy $C_{ele} \sim T$ đúng như thực nghiệm và nhỏ hơn giá trị của cổ điển khoảng 100 lần nếu $T_F \sim 5.10^4 K$.

Ta tìm biểu thức chính xác hơn đối với C_{ele} ở nhiệt độ thấp $k_BT << \varepsilon_F$. Sự thay đổi tổng cộng năng lượng ΔE của điện tử khi tăng từ 0 lên T độ là hiệu của 2 phần:

$$\Delta E = \int_0^\infty f(\varepsilon)\varepsilon D(\varepsilon)d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon)d\varepsilon \qquad (5.17)$$

$f(\varepsilon)$ là hàm phân bố Fermi-Dirac, tại 0 K, $f(\varepsilon) = 1$; $D(\varepsilon)$ là hàm mật độ trạng thái.

Số hạt trong hệ: $$N = \int_0^\infty f(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon \qquad (5.18)$$

Nhân 2 vế (5.18) với ε_F ta có:

$$\varepsilon_F N = \varepsilon_F \int_0^\infty f(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon \qquad (5.19)$$

Lấy đạo hàm ΔE và $\varepsilon_F N$ trong (5.17) và (5.19) theo T có:

$$C_{ele} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon \qquad (5.20)$$

và: $$0 = \varepsilon_F \frac{\partial N}{\partial T} = \int \varepsilon_F D(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon \qquad (5.21)$$

Trừ (5.20) cho (5.21) ta được:

$$C_{ele} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F)\frac{\partial f}{\partial T} D(\varepsilon)d\varepsilon \qquad (5.22)$$

Ở nhiệt độ thấp ($k_BT/\varepsilon_F < 0,01$) đạo hàm $\partial f/\partial T$ chỉ lớn khi ε gần ε_F vì vậy với hàm $D(\varepsilon)$ có thể lấy $\varepsilon = \varepsilon_F$ và đưa ra ngoài dấu tích phân:

$$C_{ele} \approx D(\varepsilon_F)\int_0^{\infty}(\varepsilon-\varepsilon_F)\frac{\partial f}{\partial T}d\varepsilon \qquad (5.23)$$

Và trong hàm f(ε) lấy gần đúng $\mu(0) = \varepsilon_F$, ta có:

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{k_BT^2}\cdot\frac{\exp[(\varepsilon-\varepsilon_F)/k_BT]}{\{\exp[(\varepsilon-\varepsilon_F)/k_BT]+1\}^2}$$

Ký hiệu $x \equiv (\varepsilon - \varepsilon_F)/k_BT$, ta có:

$$C_{ele} = D(\varepsilon_F)k_B^2T\int_{-\varepsilon_F/k_BT}^{\infty}x^2\frac{e^x}{(e^x+1)^2}dx \qquad (5.24)$$

Vì biểu thức e^x rất nhỏ khi $x = -\varepsilon_F/k_BT$ và ở nhiệt độ thấp giới hạn dưới của tích phân thay bằng $-\infty$, ta có: $\int_{-\infty}^{\infty}x^2\frac{e^x}{(e^x+1)^2}dx = \frac{\pi^2}{3}$, vậy $C_{ele} = \frac{1}{3}\pi^2D(\varepsilon_F)k_B^2T$.

Ta lại có: $$D(\varepsilon_F) = \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{3N}{2\varepsilon_F} = \frac{3N}{2k_BT_F};\quad k_BT_F = \varepsilon_F$$

Thay vào (5.24) ta được:

$$C_{ele} = \frac{1}{3}\pi^2\frac{3N}{2k_BT_F}k_B^2T = \frac{1}{2}\pi^2Nk_B\frac{T}{T_F} \qquad (5.25)$$

Kết quả này phù hợp với kết quả định tính trên.

Nhiệt dung của kim loại

Nhiệt dung tổng cộng của kim loại có 2 phần. Ở nhiệt độ $T << T_F$ và $T << \theta_D$ có:

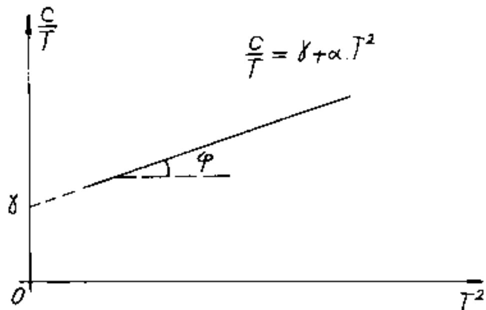
$$C = \gamma T + \alpha T^3$$

γ, α là các hằng số; γT là phần nhiệt dung của điện tử (đóng góp của điện tử); αT^3 là phần nhiệt dung của mạng (đóng góp của Phonon).

Phần nhiệt dung của điện tử tuyến tính với T nên chiếm ưu thế ở nhiệt độ thấp (hình 5.7):

$$\frac{C}{T} = \gamma + \alpha T^2 \qquad (5.26)$$

Xác định γ bằng chỗ cắt trục C/T, α = tgφ.



Hình 5.7. Sự phụ thuộc C/T vào T² của kim loại (5.26).

Giá trị γ_{ths} đo được bằng thực nghiệm không trùng với giá trị lý

thuyết trong $C_{free} = \frac{1}{2}\pi^2 Nk_B \frac{T}{T_F}$, đối với các điện tử có khối lượng m ta có:

$$\gamma_{free} = \frac{1}{3}\pi^2 D(\varepsilon_F)k_B{}^2 = \frac{\pi^2 N_0 k_B{}^2 z}{2\varepsilon_F};$$

Trong đó lấy $D(\varepsilon_F) = \frac{3}{2}\frac{N}{\varepsilon_F}$; N_0 là số Avogadro; z - hoá trị của nguyên tố. Thông thường người ta thay m^*_{th} khối lượng điện tử nhiệt hiệu dụng cho khí điện tử dẫn trong kim loại: $\frac{m^*_{th}}{m} = \frac{\gamma_{obs}}{\gamma_{free}}$.

Hệ thức này là đúng vì ε ~ 1/m nên γ ~ m, còn tỷ số m^*_{th}/m khác 1 vì các nguyên nhân sau:

1. Tương tác của điện tử dẫn đối với thế tuần hoàn của mạng tinh thể bất động. Khối lượng hiệu dụng trong trường thế như vậy gọi là khối lượng hiệu dụng vùng (xem chương sau).

2. Tương tác của các điện tử dẫn đối với các phonon. Điện tử hướng tới việc phân cực hoá hay làm biến dạng mạng tinh thể quanh nó. Dường như điện tử chuyển động muốn kéo theo các ion mà nó gặp trên đường và làm tăng khối lượng hiệu dụng. Trong các tinh thể ion hiện tượng này được gọi là hiệu ứng cực phổ, khi lượng tử hoá ta được Polaron.

Tương tác của các điện tử dẫn với nhau. Điện tử dẫn chuyển động và tác động lên các điện tử của khí điện tử quanh nó làm cho khối lượng hiệu dụng của nó tăng lên. Các hiệu ứng tương tác giữa các điện tử thường được viết trong khuôn khổ lý thuyết chất lỏng Fermi.

§5. ĐỘ DẪN ĐIỆN, ĐỊNH LUẬT OHM

Động lượng của điện tử tự do liên hệ với véctơ sóng bởi biểu thức:

$$m\vec{v} = \hbar\vec{k} \quad \text{hay} \quad \vec{v} = \hbar\vec{k}/m$$

Điện trường E và từ trường B tác dụng lên điện tử một lực $\vec{F} = -e(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}\times\vec{B})$ và vì vậy theo định luật II Niutơn phương trình chuyển động của điện tử có dạng:

$$\vec{F} = m\frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = -e(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}\times\vec{B})$$

Khi không có va đập thì điện trường ngoài xê dịch đồng đều tất cả các điểm của cầu Fermi trong không gian k, lấy tích phân biểu thức trên (khi B = 0) ta có:

$$\vec{k}(t) - \vec{k}(0) = -\frac{eEt}{\hbar}$$

Nếu trường $\vec{E}$ được đóng trong thời điểm t = 0 thì các điện tử của khí điện tử ở thời điểm đó điền đầy cầu Fermi, sao cho tâm của cầu nằm ở gốc toạ độ trong không gian k cũng giống như trước khi đóng điện trường; sau thời điểm đã đóng $\vec{E}$, các điện tử điền đầy cầu nhưng tâm của cầu Fermi dịch khỏi gốc toạ độ một đoạn $\delta\vec{k}$:

$$\delta\vec{k} = -e\vec{E}\frac{\delta t}{\hbar} \qquad (5.27)$$

Nếu thời gian trung bình giữa 2 va đập là τ thì sự dịch chuyển tĩnh của cầu Fermi trong trường hợp này là $\delta\vec{k}$ được xác định: $\delta\vec{k} = -e\vec{E}\frac{\delta t}{\hbar}$. Đối với số gia của vận tốc $\delta\vec{v}$ ta có:

$$\delta\vec{v} = \frac{\hbar\delta\vec{k}}{m}$$

$$\delta\vec{v} = -e\vec{E}\tau / m$$

$$\vec{F} = m\vec{a} = m\frac{d\vec{v}}{dt} \quad \text{hay} \quad \delta\vec{v} = \frac{\vec{F}}{m}\delta t = \frac{-e\vec{E}}{m}\delta t$$

Nếu trong một đơn vị thể tích có n điện tử. Mỗi một điện tử có điện tích q = - e, thì trong điện trường đều $\vec{E}$ theo biểu thức trên, mật độ dòng gây ra do điện trường $\vec{E}$ là:

$$\vec{j} = nq\delta\vec{v} = ne^2\tau\vec{E}/m \qquad (5.28)$$

trong đó $n\delta\vec{v}$ là số hạt qua đơn vị thiết diện trong đơn vị thời gian. Công thức này có dạng của định luật Ohm. Độ dẫn điện σ theo định nghĩa là hệ số tỉ lệ giữa mật độ dòng $\vec{j}$ và điện trường $\vec{E}$: $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ do đó:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \qquad (5.29)$$

Điện trở suất ρ theo định nghĩa là đại lượng tỷ lệ nghịch của độ dẫn điện:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} \qquad (5.30)$$

Có thể hiểu công thức trên như sau:

- Điện tích dịch chuyển tỷ lệ với mật độ điện tích ne.

- Số nhân e/m xuất hiện là do gia tốc của điện tích ne trong điện trường đã cho tỷ lệ thuận với giá trị của điện tích và tỷ lệ nghịch với khối lượng.
- Thông số τ gọi là thời gian hồi phục, đặc trưng cho khoảng thời gian mà điện trường tác dụng lên hạt tải điện tích tự do, sau mỗi va đập điện tử quên đi trạng thái trước đó.

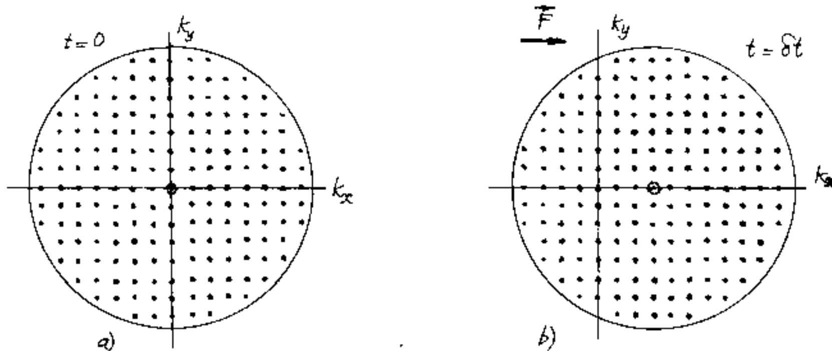
Tinh thể Cu tinh khiết ở 4K có độ dẫn 10^5 lần so với σ ở nhiệt độ phòng, thời gian hồi phục $\tau \approx 2.10^{-9}$ sec.

Bây giờ ta đưa ra khái niệm độ dài trung bình bước chạy tự do l của điện tử dẫn:

$$l = v_F.\tau \qquad (5.31)$$

v_F là vận tốc điện tử trên bề mặt cầu Fermi. Hình 5.8 cho thấy tất cả các va đập chỉ xảy ra đối với phần các điện tử trong không gian k nằm gần mặt Fermi.

Giả sử $v_F = 1,57.10^8$ cm/sec thì $l(300K) \approx 3.10^{-6}$ cm, $l(4K) \approx 0,3$ cm. Ở nhiệt độ Heli lỏng giá trị l của nhiều kim loại tinh khiết đạt tới 10 cm.



Hình 5.8. Cầu Fermi 2 chiều:
a. Các điểm trong không gian k là các trạng thái cho phép bị điện tử chiếm. Tổng toàn bộ động lượng bằng 0 vì các trạng thái với véctơ sóng $\bar{k}$ và - $\bar{k}$ ngang bằng nhau; b. Trong khi đóng điện trường, lực $\bar{F}$ tác dụng trong thời gian δt, các điện tử trước khi có lực ở trạng thái có véctơ sóng $\bar{k}$, nay tăng lên thêm $\delta\bar{k} = \bar{F}.(\delta t/\hbar)$ điều này tương ứng với việc xê dịch cầu đi đoạn $\delta\bar{k}$. Tổng động lượng bây giờ là $N\hbar\delta\bar{k}$. Nếu số điện tử có trong hệ là N thì việc đóng điện trường bên ngoài (lực F) làm năng lượng tăng thêm lên $N\frac{(\hbar\delta\bar{k})^2}{2m}$.

Kết quả thực nghiệm về điện trở của kim loại: Trong đa số kim loại có điện trở ở 300K là do va đập của điện tử dẫn với phonon mạng, còn ở nhiệt độ Heli lỏng (4K) do va đập với các nguyên tử tạp chất và các sai hỏng của mạng như nút khuyết, lệch mạng...

Điện trở suất ρ của kim loại chứa tạp chất có thể viết dưới dạng:

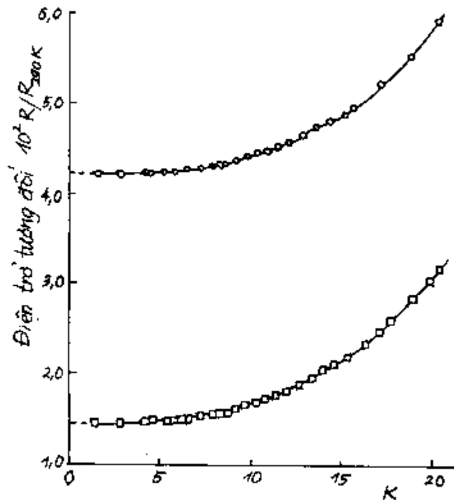
$$\rho = \rho_L + \rho_I$$

ρ_L là điện trở suất do dao động mạng, ρ_I là điện trở suất do tán xạ của điện tử trên tạp chất, nếu tạp ít thì ρ_I không phụ thuộc vào nhiệt độ, khẳng định này gọi là nguyên lý Matthiessen (hình 5.9).

Khi ngoại suy đồ thị tới T = 0*K* ta được điện trở suất dư, giá trị này tương đương với ρ_I vì $\rho_L \to 0$ khi $T \to 0$ K.

$\rho_L \sim T$ ở nhiệt độ cao

$\rho_L \sim T^5$ ở nhiệt độ thấp $T << \theta$.



Hình 5.9. Sự phụ thuộc điện trở tương đối của Kali vào nhiệt độ dưới 20K: Điện trở suất dư (tán xạ trên tạp chất) khác nhau đối với mỗi mẫu. Điện trở suất do dao động nhiệt như nhau đối với tất cả các mẫu.

§6. ĐỘ DẪN NHIỆT CỦA KIM LOẠI

Trong chương trước chúng ta đã thiết lập được hệ số dẫn nhiệt $K = \frac{1}{3}Cvl$, trong đó v là vận tốc hạt, C là nhiệt dung riêng của đơn vị thể tích khí, l là độ dài trung bình bước chạy tự do.

Có thể nhận được độ dẫn nhiệt của khí điện tử tự do Fermi từ công thức:

$$C_{el} = \frac{1}{2}\pi^2 Nk_B \frac{k_B T}{\varepsilon_F} = \frac{1}{2}\pi^2 Nk_B \frac{T}{T_F}$$

$$k_B T_F = \varepsilon_F$$

Nếu ta lấy $\varepsilon_F = \frac{1}{2}mv_F^2$, ta có hệ số dẫn nhiệt (điện tử) là:

$$\frac{1}{3}Cvl = K_{ele} = \frac{\pi^2}{3}\frac{nk_B^2 T}{mv_F^2}v_F l = \frac{\pi^2 nk_B^2 T\tau}{3m} \qquad (5.32)$$

trong đó $l = v_F\tau$, còn τ là thời gian trung bình giữa các va đập, n - nồng độ điện tử.

Cái gì là hạt tải chủ yếu trong kim loại, điện tử hay phonon? Rõ ràng kim loại dẫn nhiệt tốt hơn điện môi $10 \div 10^2$ lần do đó phần hạt dẫn chủ yếu trong kim loại tinh khiết sẽ là điện tử. Trong kim loại pha tạp thì 2 phần này có thể cùng cỡ với nhau.

§7. ĐỊNH LUẬT WIEDEMANN - FRANZ

Ở nhiệt độ rất thấp tỷ số giữa hệ số dẫn nhiệt và dẫn điện riêng của kim loại tỷ lệ thuận với nhiệt độ. Hệ số tỷ lệ của biểu thức này là hằng số chung, không phụ thuộc vào tính chất hoá học riêng của kim loại. Điều này minh chứng cho ưu thế của thuyết khí điện tử. Từ (5.29) và (5.32) ta có:

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 Tn\tau/3m}{ne^2\tau/m} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T \quad (5.33)$$

Hệ số tỷ lệ gọi là hằng số Lozenz $L = \frac{K}{\sigma T}$:

$$L = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2{,}72.10^{-3} \text{ đơn vị tĩnh điện/ độ}^2$$

$$= 2{,}45.10^{-8}\ W\Omega/\text{độ}^2.$$

L không phụ thuộc vào n, m, τ.

Thực nghiệm cho: $L_{Ag}(0^0C) = 2{,}31.10^{-8}\ W\Omega/\text{độ}^2$

$L_{Ag}(100^0C) = 2{,}37.10^{-8}\ W\Omega/\text{độ}^2$

$L_{Au}(0^0C) = 2{,}35.10^{-8}\ W\Omega/\text{độ}^2$

$L_{Au}(100^0C) = 2{,}40.10^{-8}\ W\Omega/\text{độ}^2$

Ở nhiệt độ thấp ($T << \theta$) giá trị L có xu hướng giảm vì ở nhiệt độ thấp quá trình va đập đặc trưng cho dẫn điện và nhiệt khác nhau do đó thời gian hồi phục τ_{th} và τ_{el} khác nhau.

§8. PHẢN ỨNG ĐIỆN MÔI CỦA KHÍ ĐIỆN TỬ

Nếu không có va đập thì phương trình chuyển động của điện tử tự do trong điện trường có dạng: $m\frac{d^2x}{dt^2} = -e\xi$, trong đó ξ là điện trường xoay chiều; x và ξ phụ thuộc vào thời gian theo quy luật tuần hoàn $e^{-i\omega t}$ theo: $x = X.e^{-i\omega t}$; $\xi = E.e^{-i\omega t}$ thay vào phương trình trên ta có:

$$-\omega^2 mX = -eE \quad \text{hay} \quad X = \frac{eE}{m\omega^2}$$

Mô men lưỡng cực p của điện tử:

$$p = -eX = -\frac{e^2E}{m\omega^2}$$

còn mô men phân cực của đơn vị thể tích: $P = -neX = -\frac{ne^2E}{m\omega^2}$, trong đó n là nồng độ điện tử.

Sự liên hệ giữa điện trường và cảm ứng điện là: $\vec{D} = \varepsilon.\varepsilon_0(\vec{E}+\vec{P})$ khi có phân cực.

Hằng số điện môi:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} = 1 + \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m\omega^2}$$

ε là hằng số điện môi.

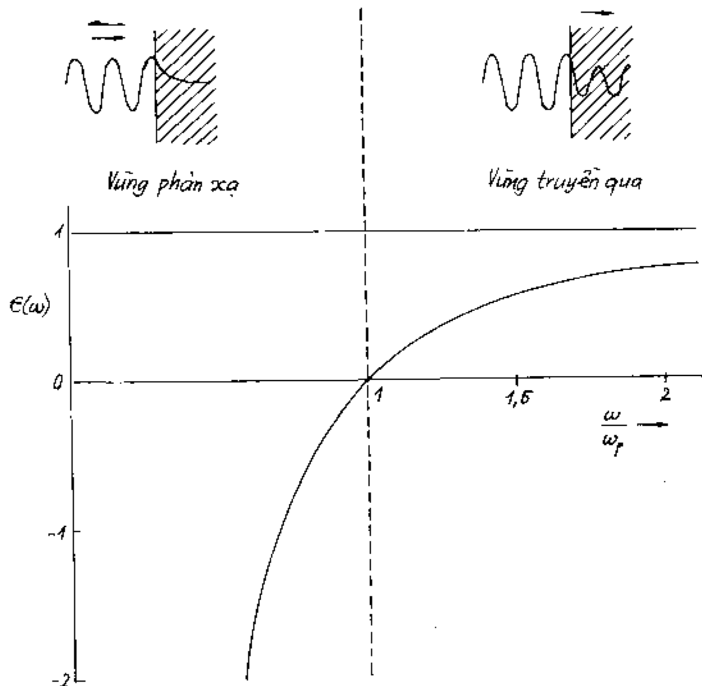
Gọi $\omega_p{}^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$ là tần số Plasma, ta có:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p{}^2}{\omega^2} \qquad (5.34)$$

ω_p - tần số Plasma:

$$\omega_p{}^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$$

Sự phụ thuộc của hằng số điện môi vào tần số điện trường của một hệ khí điện tử được trình bày trên hình 5.10. Sóng điện từ chỉ lan truyền vào môi trường khi $\varepsilon(\omega) > 0$. Khi $\varepsilon(\omega) < 0$ thì sóng điện từ bị phản xạ hoàn toàn khỏi bề mặt của môi trường.



Hình 5.10. Sự phụ thuộc của hàm điện môi ε(ω) vào tần số.

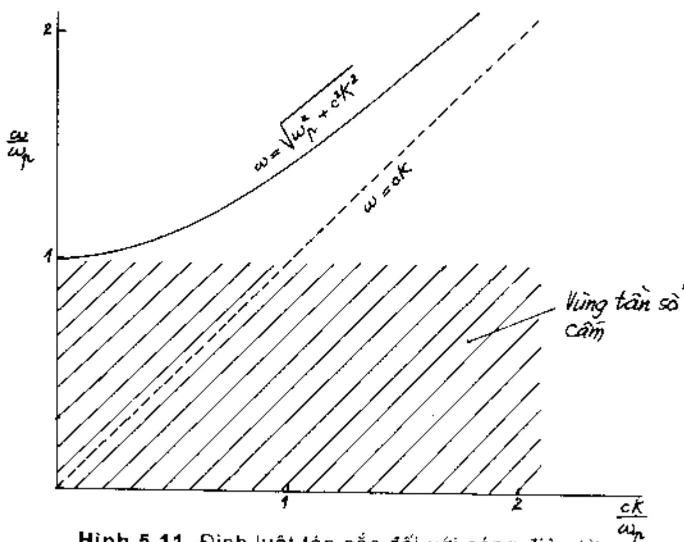
Truyền sóng điện từ trong plasma (dao động quang ngang)

Ở mọi tần số

nhỏ hơn ω_p thì $\varepsilon(\omega) < 0$. Định luật tán sắc có dạng:

$$\omega^2\varepsilon(\omega) = c^2k^2 \quad (5.35)$$

(5.34) không cho bất cứ nghiệm sóng nào ở giá trị âm của hằng số điện môi đối với sóng điện từ. Nghiệm có dạng exp(-|k|x) trong vùng tần số $0 < \omega \le \omega_p$. Các sóng với tần số trong khoảng trên tới môi trường như vậy bị phản xạ hoàn toàn. Khí điện tử hoạt động như một màng lọc tần.



Hình 5.11. Định luật tán sắc đối với sóng điện từ ngang trong plasma. Vận tốc nhóm $v_G = d\omega/dk$, về giá trị bằng độ dốc của đường cong tán sắc. Mặc dù hàm điện môi nhận các giá trị giữa không và một, nhưng vận tốc nhóm nhỏ hơn vận tốc ánh sáng trong chân không.

Khí điện tử trở thành trong suốt đối với sóng có tần số $\omega > \omega_p$, vì trong vùng này hàm điện môi dương. Kết hợp (5.34) và (5.35) ta có: $\omega^2 = \omega_p^2 + c^2k^2$.

Định luật ở dạng này đúng với sóng điện từ ngang trong Plasma (hình 5.11).

Dưới đây cho một số giá trị của tần số plasma ω_p và bước sóng $\lambda_p \equiv 2\pi c/\omega_p$ ứng với nồng độ điện tử n:

n (số điện tử/cm^3)	10^{22}	10^{18}	10^{14}	10^{10}
ω_p (độ/sec)	$5{,}7.10^{15}$	$5{,}7.10^{13}$	$5{,}7.10^{11}$	$5{,}7.10^{9}$
λ_p (cm)	$3{,}3.10^{-5}$	$3{,}3.10^{-3}$	0,33	33

Bức xạ điện từ sẽ lan truyền trong môi trường chỉ trong trường hợp nếu trong không gian tự do bước sóng của nó nhỏ hơn λ_p. Trong trường hợp ngược lại sẽ xảy ra phản xạ.

Từ kết quả trên suy ra:

- Ánh sáng thường và sóng radio bị kim loại phản xạ.
- Ánh sáng tử ngoại, bức xạ rơn-gen... đi qua được kim loại.
- Tầng điện li của khí quyển phản xạ sóng điện từ vô tuyến tần số cao trở xuống.

Giá trị λ_p của các kim loại kiềm, các sóng có $\lambda < \lambda_p$ truyền qua được các màng kim loại này.

Kim loại	Li	Na	K	Rb	Cs
λ_p (tính) Å	1550	2090	2870	3220	2620
λ_p (thực nghiệm) Å	1550	2100	3150	3400	2620

§9. HIỆU ỨNG MÀN CHẮN

Nếu ta nhấn một điện tích điểm q trong trạng thái tĩnh vào trong kim loại thì nồng độ điện tử gần điện tích q bị kích thích, kết quả là điện trường của điện tích bị rơi vào một trường khử. Trường khử này sinh ra do sự vi phạm độ đồng nhất của nồng độ điện tử. Trong trường hợp này ta nói điện tích q bị chắn bởi khí điện tử. Để mô tả hiện tượng này ta đưa ra một thông số gọi là "chiều dài chắn". Ở khoảng cách nhỏ hơn chiều dài này hiệu ứng chắn không thấy rõ, còn ở khoảng cách lớn hơn hiệu ứng càng thấy rõ cho tới lúc chắn hoàn toàn.

Bây giờ có thể phân tích gần đúng hiệu ứng chắn tĩnh, từ phương trình Poisson $\nabla^2\varphi - \dfrac{\rho}{\varepsilon_0} = 0$ trong tĩnh điện học ta có:

$$\nabla^2\varphi = \frac{e}{\varepsilon_0}[n(\vec{r}) - n_0] \text{ (SI)} \quad \text{hay} \quad \nabla^2\varphi = 4\pi e[n(\vec{r}) - n_0] \text{(CGS)} \qquad (5.36)$$

trong đó $\varphi(r)$ là thế tĩnh điện, $n(r) - n_0$ cho thấy sự chênh lệch so với nồng độ điện tử trong phân bố đồng nhất.

Tại 0 K ta có thế điện hoá μ và lấy $\mu = \varepsilon_F{}^0 = \dfrac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n_0)^{2/3}$, chỉ số 0 là tĩnh điện khi chưa có q. Ở vùng điện tích mẫu có thế tĩnh điện bằng $\varphi(r)$ ta có:

$$\mu = \varepsilon_F(r) - e\varphi(\vec{r}) \approx \frac{\hbar^2}{2m}[3\pi^2 n(\vec{r})]^{2/3} - e\varphi(\vec{r}) \qquad (5.37)$$

Đây là biểu thức gần đúng của thế điện hoá và được gọi là biểu thức gần đúng Thomas-Fermi. Gần đúng Thomas-Fermi cho rằng thế hoá định xứ có thể được xác định như hàm của nồng độ điện tử tại điểm đó. Nó có thể áp dụng cho thế tĩnh điện, nếu nó ít biến đổi trong khoảng cách cỡ bước sóng điện tử. Nếu thế điện hoá giữ nguyên giá trị khi thế tĩnh điện thay đổi thì ta có:

$$\frac{\hbar^2}{2m}[3\pi^2 n(\vec{r})]^{2/3} - e\varphi(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m}[3\pi^2 n_0]^{2/3} = \varepsilon_F = \mu \qquad (5.38)$$

Coi $[n(r) - n_0]$ là số gia của n và phân tích biểu thức trên thành chuỗi Taylor:

$$\frac{d\varepsilon_F}{dn_0}[n(\vec{r}) - n_0] \approx e\varphi(\vec{r})$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n_0)^{2/3}$$

Lấy đạo hàm hai vế, ta có: $\frac{d\varepsilon_F}{dn_0} = \frac{2\varepsilon_F}{3n_0}$

Suy ra:
$$n(\vec{r}) - n_0 \approx \frac{3}{2} n_0 \frac{e\varphi(\vec{r})}{\varepsilon_F} \tag{5.39}$$

Thay (5.39) vào (5.36) ta có phương trình Poisson:

$$\nabla^2\varphi = \frac{3n_0 e^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_F}\varphi = \lambda^2\varphi \text{ (SI)} \quad \text{hay} \quad \nabla^2\varphi = \frac{6\pi n_0 e^2}{\varepsilon_F}\varphi = \lambda^2\varphi \text{ (CGS)} \tag{5.40}$$

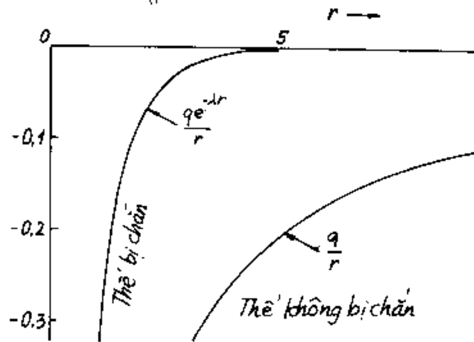
$$\lambda^2 = \frac{6\pi n_0 e^2}{\varepsilon_F} = \frac{4me^2 n_0^{1/3}}{\hbar^2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \approx \frac{4n_0^{1/3}}{a_0} = 4\pi e^2 D(\varepsilon_F)$$

a_0 - bán kính Bohr.

Phương trình trên có nghiệm dạng:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{qe^{-\lambda r}}{r} \tag{5.41}$$

Thế này được gọi là thế Coulomb bị chắn (hình 5.12). Độ dài chắn bằng $1/\lambda$ tỷ lệ nghịch với nồng độ n_0



Hình 5.12. Thế bị chắn $\varphi(\vec{r}) = \frac{qe^{-\lambda r}}{r}$ và không bị chắn $\varphi(\vec{r}) = \frac{q}{r}$.

§10. VA ĐẬP ĐIỆN TỬ - ĐIỆN TỬ

Một điều đáng ngạc nhiên là các điện tử dẫn cách nhau từ 1 ÷ 3 Å, nhưng chúng chuyển động trong kim loại trên quãng dài mà không va đập vào nhau. Ví dụ ở nhiệt độ phòng độ dài bước chạy trung bình của va đập điện tử - điện tử là 10^4 Å, còn ở 1K thì lớn hơn 10 cm. Nguyên nhân của nó là:

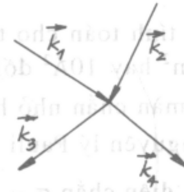
1. Nguyên lý Pauli, đây là nguyên nhân chính.

2. Hiệu ứng màn chắn của tương tác Coulomb giữa 2 điện tử.

Nguyên lý Pauli hạn chế va đập ra sao?

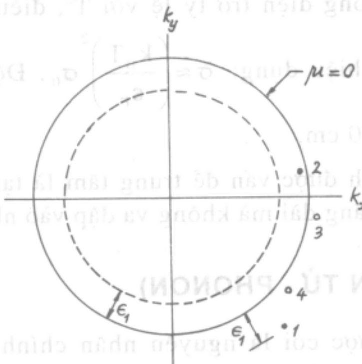
Xét va đập điện tử: 1 + 2 → 3 + 4. Các số chỉ trạng thái của điện tử với vectơ sóng $\vec{k}_i$ (hình 5.13). Điện tử trạng thái kích thích 1 ở ngoài cầu và 2 trong cầu

Fermi, để tiện ta lấy mức Fermi bằng 0 ($\mu = 0$). Vậy $\varepsilon_1 > 0$ và $\varepsilon_2 < 0$. Do nguyên lý Pauli nên sau va đập trạng thái 3 và 4 ở ngoài cầu Fermi (vì trong cầu đều bị chiếm) do đó ε_3 và ε_4 đều lớn hơn 0. Va đập chỉ có thể xảy ra khi $|\varepsilon_2| < \varepsilon_1$, vì phải tuân theo định luật bảo toàn năng lượng $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4 > 0$ cho nên điện tử 2 chỉ nằm trong lớp vỏ có bề dầy ε_1 (hình 5.14a).

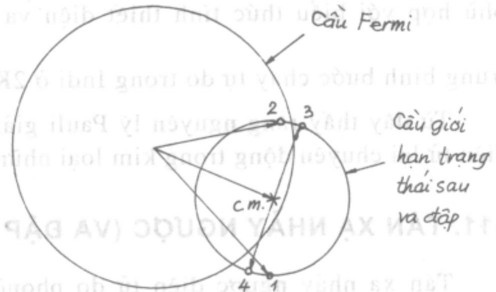


Hình 5.13. Sơ đồ va đập của 2 điện tử trước va đập có véctơ sóng $\vec{k}_1$ và $\vec{k}_2$, sau va đập có véctơ sóng $\vec{k}_3$ và $\vec{k}_4$. Nguyên lý Pauli chỉ cho phép khi các trạng thái với véctơ sóng $\vec{k}_3$ và $\vec{k}_4$ trước lúc va đập còn trống.

Ngay đối với những điện tử nằm trong lớp vỏ đó cũng chỉ có một phần nhỏ đáp ứng được định luật bảo toàn năng lượng và bảo toàn động lượng đồng thời đáp ứng nguyên lý Pauli (hình 5.14a). Như vậy yếu tố này đã làm giảm lượng va đập cho phép đi số lần là $\varepsilon_1/\varepsilon_F$.



Hình 5.14a. Cầu Fermi và lớp vỏ chỉ các mức năng lượng cho phép các trạng thái của điện tử.



Hình 5.14b. Chỉ các trạng thái giới hạn trong cầu nhỏ đường kính nối 1 và 2 và ngoài cầu Fermi mới cho phép sau va đập.

Hình 5.14b cho thấy trên mặt cầu nhỏ tất cả các cặp trạng thái 3, 4 trên hai đầu của đường kính đáp ứng định luật bảo toàn, nhưng chỉ có các va đập mà 3, 4 ở ngoài cầu Fermi mới có thể xảy ra. Kết quả là hệ số làm giảm va đập bằng $(\varepsilon_1/\varepsilon_F)^2$. Nếu ε_1 ứng với 1K, ε_F ứng với 5.10^4K thì $(\varepsilon_1/\varepsilon_F)^2 \approx 4.10^{-10}$. Giá trị này đặc trưng cho độ giảm va đập do nguyên lý Pauli.

Lập luận tương tự khi ở nhiệt độ thấp $k_BT << \varepsilon_F$. Nếu ε_1 cỡ năng lượng nhiệt, nghĩa là cỡ k_BT thì việc giảm tần số va đập điện tử - điện tử so với lý thuyết cổ điển giảm đi $(k_BT/\varepsilon_F)^2$ và thiết diện va đập hiệu dụng là:

$$\sigma_{el-el} \approx \left(\frac{k_BT}{\varepsilon_F}\right)^2 \sigma_0 \qquad (5.42)$$

σ_0 là thiết diện màn chắn tương tác Coulomb. Sự tương tác của 1 điện tử với bất cứ điện tử nào khác trong hệ đều có độ dài màn chắn $1/\lambda$.

Việc tính toán cho thấy thiết diện va đập hiệu dụng (có tính đến màn chắn) cỡ $10^{-15}cm^2$ hay $10Å^2$ đối với kim loại. Thiết diện va đập hiệu dụng có để ý đến hiệu ứng màn chắn nhỏ hơn nhiều so với công thức của Rutherford (Rơdefo), khi tính đến nguyên lý Pauli lại giảm đi $(k_BT/\varepsilon_F)^2$ mà $k_BT/\varepsilon_F \sim 10^{-2}$ ở nhiệt độ phòng.

Thiết diện chắn $\sigma \sim 10^{-4}\sigma_0 \sim 10^{-19}cm^2$ vì $\sigma_0 \sim 10^{-15}cm^2$.

Độ dài trung bình của bước chạy tự do của va đập điện tử - điện tử ở nhiệt độ phòng trong kim loại cỡ 10^{-4}cm, thực vậy $l_{el-el} \approx \dfrac{1}{n\sigma} \sim 10^{-4}$cm.

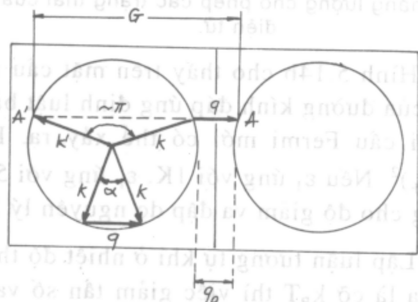
Giá trị này của l_{el-el} ít ra lớn hơn giá trị độ dài trung bình của bước chạy tự do đối với tương tác điện tử - phonon ở nhiệt độ phòng là 10 lần. Điều đó cho thấy điện tử va đập chủ yếu với phonon.

Các công thức cho thấy ở nhiệt độ Heli lỏng điện trở tỷ lệ với T^2, điều này phù hợp với biểu thức tính thiết diện va đập hiệu dụng: $\sigma \approx \left(\dfrac{k_BT}{\varepsilon_F}\right)^2\sigma_0$. Độ dài trung bình bước chạy tự do trong Indi ở 2K là 30 cm.

Từ đây thấy rằng nguyên lý Pauli giải thích được vấn đề trung tâm là tại sao điện tử lại chuyển động trong kim loại những quãng dài mà không va đập vào nhau.

§11. TÁN XẠ NHẢY NGƯỢC (VA ĐẬP ĐIỆN TỬ - PHONON)

Tán xạ nhảy ngược điện tử do phonon được coi là nguyên nhân chính của điện trở trong kim loại ở nhiệt độ thấp. Có quá trình tán xạ điện tử - phonon ở đó véctơ mạng đảo $\vec{G}$ được đưa vào phương trình véctơ sóng. Động lượng điện tử thay đổi trong quá trình này có thể lớn hơn trong quá trình tán xạ điện tử - phonon thông thường ở nhiệt độ thấp. Trong quá trình nhảy ngược véctơ sóng của một hạt có thể bị "gẩy nhẹ lên" nhờ việc cộng thêm véctơ $\vec{G}$.



Hình 5.15. Hai mặt Fermi trong 2 vùng cạnh nhau, cấu trúc cho thấy vai trò của quá trình nhảy ngược phonon trong điện trở: $\vec{k}$ - trước va đập; $\vec{k}'$ - sau va đập; $\vec{q}$ - véctơ sóng phonon.

Xét mặt cắt cầu Fermi vuông góc với [100] qua 2 vùng Brillouin trong Kali (hình 5.15).

Phần nửa dưới của cầu cho thấy va đập của điện tử - phonon bình thường

$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$, trong khi phần nửa trên cho thấy $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} + \vec{G}$ dẫn đến va đập phonon kết thúc tại điểm A bên ngoài vùng Brillouin thứ nhất. Điểm này chính xác tương đương với điểm A' bên trong vùng Brillouin đầu tiên, trong đó AA' là véctơ mạng nghịch $\vec{G}$. Sự tán xạ này là quá trình nhảy ngược, tương tự như đối với quá trình U của phonon.

Sự va đập như vậy có thể coi là do các tán xạ từ mạnh, vì góc tán xạ có thể đạt tới π và một va đập đơn giản có thể hồi phục điện tử về quỹ đạo gốc của nó.

Khi mặt Fermi không cắt biên vùng Brillouin, có một số véctơ sóng q_0 cực tiểu của phonon đối với quá trình tán xạ nhảy ngược. tại nhiệt độ đủ thấp số phonon có khả năng tán xạ nhảy ngược tuân theo hàm $\exp(-\theta_V/T)$, trong đó θ_V là nhiệt độ đặc trưng có thể tính được từ hình dạng mặt Fermi bên trong vùng Brillouin. Trong trường hợp mặt Fermi với 1 quỹ đạo điện tử bên trong vùng Brillouin mạng LPTK, người ta tính được $q_0 = 0{,}267k_F$. Kết quả thực nghiệm với Kali cho $\theta_V = 23K$ so với nhiệt độ Debye $\theta = 91K$. Ở nhiệt độ rất thấp (dưới 2K đối với Kali) số hạng của quá trình nhảy ngược có thể bỏ qua được và điện trở mạng chỉ do bởi tán xạ góc nhỏ, đó là tán xạ bình thường.

Block đã thu được kết quả giải tích đối với tán xạ bình thường với $\rho_L \sim T^5/\theta^6$ tại nhiệt độ thấp. Đó là kết quả giới hạn cổ điển. Những quá trình bình thường này thấy rõ đối với bất cứ kim loại nào, vì các hiệu ứng áp đảo của tán xạ tạp chất, tán xạ điện tử - điện tử và tán xạ nhảy ngược:

$$\rho = \rho_I + \rho_L$$

q_0 là giá trị cực tiểu của véctơ sóng phonon.

§12. CHUYỂN ĐỘNG CỦA ĐIỆN TỬ TRONG TỪ TRƯỜNG

Khi tính được độ xê dịch cầu Fermi $\delta\vec{k} = -e\vec{E}\delta t/\hbar$, ta coi là các hạt bị tác dụng một lực $\vec{F}$, kết quả là tất cả các điểm của cầu Fermi bị dịch đi trong không gian $\vec{k}$ đoạn $\delta\vec{k}$. Phương trình chuyển động có dạng:

$$\hbar\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)\delta\vec{k} = \vec{F} \qquad (5.43)$$

Số hạng $\hbar(d/dt)\delta\vec{k}$ biểu diễn gia tốc của hạt tự do. $\hbar\delta\vec{k}/\tau$ để ý đến hiệu ứng va đập (tương tự như ma sát). τ là thời gian giữa 2 va đập.

Bây giờ xét chuyển động trong từ trường đều B, mỗi điện tử bị lực Lorentz tác dụng:

$$\vec{F} = -e\left(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v} \times \vec{B}\right) \text{ trong hệ CGS}$$

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \text{ trong hệ SI}$$

Vì $m\delta\bar{v} = \hbar\delta\bar{k}$ nên phương trình có dạng: $m\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)\delta\bar{v} = -e\left(\vec{E} + \frac{1}{c}\delta\bar{v} \times \vec{B}\right)$ trong hệ CGS.

Đại lượng vận tốc $\delta\vec{v}$ ở bên phải (vế lực) của phương trình là giá trị trung bình $\vec{v}$ lấy trên mặt Fermi.

12.1. Tần số Cyclotron

Ta xét phương trình chuyển động đối với trường hợp từ trường B dọc theo trục z, để đơn giản ta coi $\tau = \infty$ và $E = 0$.

Phương trình được viết dưới dạng thành phần:

$$m\frac{d}{dt}\delta v_x = -\frac{eB}{c}\delta v_y; \quad m\frac{d}{dt}\delta v_y = \frac{eB}{c}\delta v_x \text{ (hệ CGS)}$$

Nghiệm của chúng có dạng:

$$\frac{d}{dt}\delta v_x = -\frac{eB}{mc}\delta v_y \text{ với } \delta v_x = v_0 \cos\omega_C t; \quad \delta v_y = v_0 \sin\omega_C t$$

với: $$\omega_C \equiv \frac{eB}{mc} \text{ (hệ CGS)}; \qquad \omega_C \equiv \frac{eB}{m} \text{ (hệ SI)} \qquad (5.44)$$

Tần số ω_C gọi là tần số cyclotron đối với điện tử tự do.

Giá trị biên độ vận tốc v_0 không phải là vận tốc Fermi. Đó chỉ là giá trị ban đầu của vận tốc trôi dạt Fermi nào đó. Đối với điện tử tự do ở trường 1 Tesla có: $\omega_C = 1{,}76.10^{11}$ rad/sec. Nếu thời gian hồi phục đối với Cu tinh khiết bằng 2.10^{-4} s ở 300 K và 2.10^{-9} s ở 4K thì $\omega_C\tau = 3{,}5.10^{-3}$ và $3{,}5.10^{2}$, chứng tỏ rằng không thể hình thành được quỹ đạo Cyclotron ở nhiệt độ phòng, còn ở nhiệt độ Heli trước khi va đập điện tử thực hiện nhiều vòng theo quỹ đạo.

$\left.\omega_C\tau\right|_{300K} = 3{,}5.10^{-3}$

$\left.\omega_C\tau\right|_{4K} = 3{,}5.10^{2}$

điều kiện $\omega_C\tau > (2\pi)$ hay $f_C\tau > 1$ thì điện tử chuyển động theo vòng xoắn. Nhân đây có nhận xét là bài toán cũng giải được đối với τ hữu hạn. Điều kiện tồn tại của đường cộng hưởng rõ ràng khi $f_C\tau > 1$.

12.2. Từ điện trở tĩnh

Trường hợp quan trọng nhất là từ trường 1 chiều B hướng dọc theo trục z, lúc đó phương trình chuyển động đối với các điện tử có dạng:

$$m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)\delta v_x = -e\left(E_x + \frac{B}{c}\delta v_y\right)$$

$$m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)\delta v_y = -e\left(E_y - \frac{B}{c}\delta v_x\right) \qquad (5.45)$$

$$m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)\delta v_z = -eE_z$$

Trong hệ CGS (còn trong hệ SI thay c bằng 1).

Trong điều kiện tĩnh đạo hàm theo thời gian bằng 0. Ta có:

$$\delta v_x = -\frac{e\tau}{m}E_x - \omega_C\tau\delta v_y$$

$$\delta v_y = -\frac{e\tau}{m}E_y + \omega_C\tau\delta v_x \qquad (5.46)$$

$$\delta v_z = -\frac{e\tau}{m}E_z$$

Giải phương trình theo δv_x và δv_y ta được:

$$\delta v_x = -\frac{e\tau/m}{1+(\omega_C\tau)^2}(E_x - \omega_C\tau E_y)$$

$$\delta v_y = -\frac{e\tau/m}{1+(\omega_C\tau)^2}(E_y + \omega_C\tau E_x) \qquad (5.47)$$

Mật độ dòng đối với điện tử tính theo biểu thức $\vec{j} = n(-e)\delta\vec{v}$. Đối với các thành phần véctơ mật độ dòng điện tương ứng là:

$$j_x = \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xy}E_y = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_C\tau)^2}(E_x - \omega_C\tau E_y)$$

$$j_y = \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_C\tau)^2}(E_y + \omega_C\tau E_x) \qquad (5.48)$$

$$j_z = \sigma_{zz}E_z = \sigma_0 E_z$$

trong đó $\sigma_0 = ne^2\tau/m$. Thành phần mật độ dòng theo trục z rõ ràng là không đáng kể nếu từ trường dọc theo trục z, nhưng để đầy đủ ta cũng viết nó ở đây. Mật độ dòng có thể viết dưới dạng ma trận:

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_C\tau)^2}\begin{pmatrix} 1 & -\omega_C\tau & 0 \\ \omega_C\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+(\omega_C\tau)^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \qquad (5.49)$$

trong đó $\omega_C = eB/m$ (hệ SI).

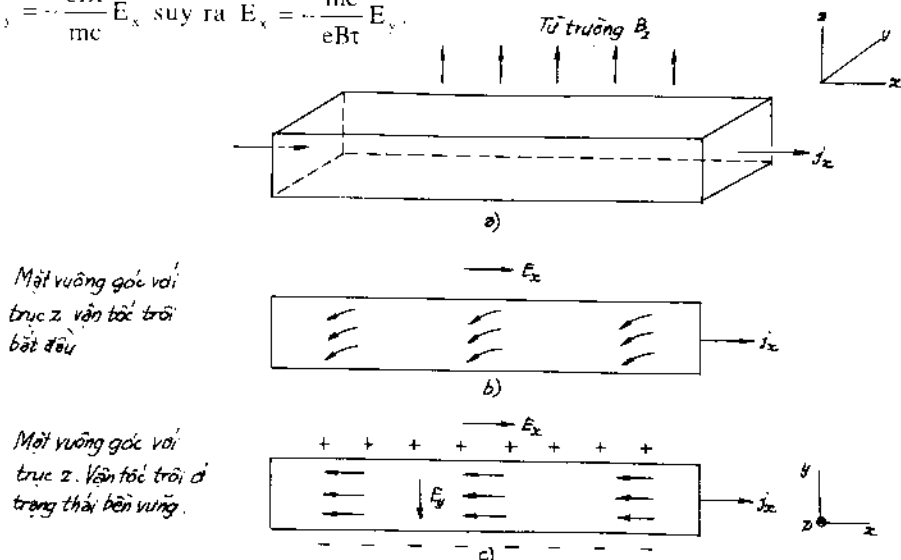
Từ hệ phương trình trên ta thấy. các phần tử đường chéo của tenxơ dẫn là σ_{xx} và σ_{yy} đặc trưng cho hiệu ứng từ điện trở, khi giảm giá trị từ trường B (hay ω_C) từ điện trở giảm đơn điệu. Các phần tử không phải là đường chéo σ_{xy} và σ_{yx}, khi tăng từ trường B đầu tiên chúng tăng sau đó lại giảm. Vậy nên khi đo từ điện trở bằng thực nghiệm phải để ý đến hình học phép đo.

12.3. Hiệu ứng Hall

Xét mẫu có dạng tấm (hình 5.16), có điện trường E_x tác dụng dọc theo mẫu và từ trường B tác dụng vuông góc, vì dòng không thể chảy khỏi mẫu theo phương y nên suy ra $j_y = 0$. Theo hệ phương trình (5.48) ta có thể viết:

$$E_y = -\omega_C\tau E_x = -\frac{eB\tau}{mc}E_x \text{ (hệ CGS)} \quad \text{và} \quad E_y = -\frac{eB\tau}{m}E_x \text{ (hệ SI)}$$

Giá trị điện trường ngang E_y có thể được xác định bằng cách đo hiệu thế trên 2 mặt bên của tấm (vuông góc với trục x). Hiệu điện thế E_y được gọi là thế Hall. Còn đại lượng $R_H = \frac{E_y}{j_x B}$ gọi là hệ số (hay hằng số) Hall. Để đánh giá đại lượng R_H trong mô hình đơn giản (hình 5.16) ta thay $j_x = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_C\tau)^2}(E_x - \omega_C\tau E_y)$, mà $E_y = -\frac{eB\tau}{mc}E_x$ suy ra $E_x = -\frac{mc}{eB\tau}E_y$.



Hình 5.16. Sơ đồ hiệu ứng Hall:
a. Có dòng j_x và từ trường B vuông góc mặt mẫu; b. Chiều chuyển động của điện tử; c. Thế Hall E_y xuất hiện theo phương y.

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = \frac{E_y}{\frac{\sigma_0}{1+(\omega_C\tau)^2}(E_x - \omega_C\tau E_y)B}$$

$$= \frac{E_y}{-\frac{\sigma_0}{1+(\omega_C\tau)^2}\left(\frac{mcE_y}{eB\tau} + \omega_C E_y \tau\right)B}$$

$$= \frac{1}{-\frac{\sigma_0}{1+(\omega_C\tau)^2}[1+(\omega_C\tau)^2]\frac{B}{\omega_C\tau}}$$

$$R_H = -\frac{\omega_C\tau}{\sigma_0 B} = -\frac{\frac{eB}{mc}\tau}{\frac{ne^2\tau}{m}B} = -\frac{1}{nec} \text{ (CGS)}$$

với $\omega_C = eB/mc$; $\sigma_0 = ne^2\tau/m$.

Vậy: $R_H = -1/nec$ (hệ CGS)

$R_H = -1/ne$ (hệ SI) (5.50)

Nghĩa là R_H âm nếu coi e là điện tích dương, nồng độ hạt dẫn càng nhỏ thì hằng số Hall càng cao. Vì vậy đo R_H có thể xác định được nồng độ hạt dẫn.

Kết quả này có được là do giả thiết: thời gian hồi phục τ như nhau đối với tất cả các điện tử không phụ thuộc vào vận tốc. Nếu τ phụ thuộc vào vận tốc thì biểu thức tính R_H có thêm một hệ số gần 1 trong trường hợp có 2 loại hạt dẫn lỗ và hạt. Nên có thể xảy ra trường hợp thu được các R_H dương ở một số kim loại chuyển tiếp, chính giá trị dương của R_H là bằng chứng của sự tồn tại "lỗ". Có một số giá trị của hằng số Hall như sau:

Vật dẫn	R_H (10^{-24} đv CGS)	Vật dẫn	R_H (10^{-24} đv CGS)
Li	1,89	Ag	- 1,0
Cu	- 0,6	In	1,714
Au	- 0,8	As	50

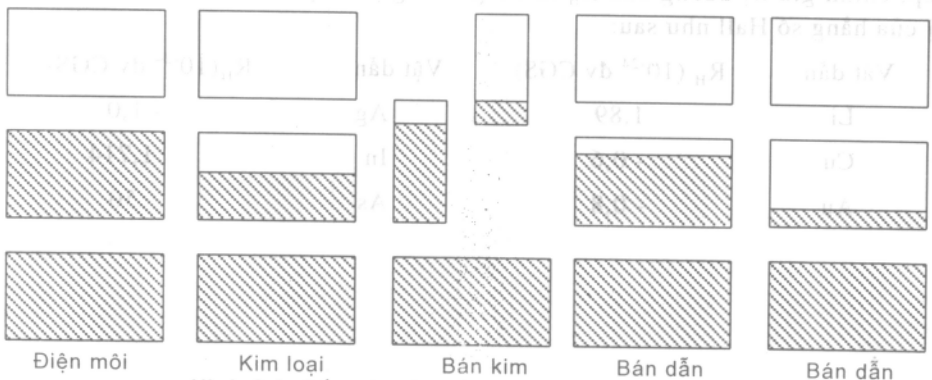
Chương VI

LÝ THUYẾT VÙNG NĂNG LƯỢNG

§1. MỞ ĐẦU

Mô hình điện tử tự do đã nói ở chương trước giải thích được nhiều tính chất của chất rắn, đặc biệt là của kim loại. Nhưng nó không giải thích được các tính chất khác như: tại sao một số tinh thể của các chất lại là kim loại, bán dẫn hay điện môi; tính chất của bán dẫn lại phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Ở nhiệt độ thấp một số kim loại có $\rho_{\text{kim loại}} \sim 10^{-10}\ \Omega\text{cm}$ còn của một số chất điện môi $\rho_{\text{điện môi}} \sim 10^{22}\ \Omega\text{cm}$ (tới $10^{32}\ \Omega\text{cm}$), thế nhưng các tính chất vật lý khác lại không khác nhau nhiều đến thế.

Bất cứ vật rắn nào cũng chứa điện tử, vấn đề chính liên quan đến tính chất điện của vật rắn là điện tử có hành vi thế nào khi có trường ngoài tác động? Lý thuyết vùng năng lượng cho rằng điện tử trong tinh thể phân bố theo các vùng năng lượng (hình 6.1).



Hình 6.1. Cấu trúc vùng năng lượng trong chất rắn:
Trong khung là các trạng thái cho phép, vùng có gạch là các trạng thái đã điền đầy, không gạch là còn trống. Giữa hai vùng cho phép là vùng cấm.

Xen giữa các vùng cho phép là những vùng cấm, tức là vùng trạng thái không cho phép. Đây là kết quả của tương tác giữa điện tử và các gốc ion.

Các tinh thể điện môi có các vùng năng lượng hoặc là điền đầy toàn bộ bởi các điện tử hoặc trống hoàn toàn và như vậy điện tử không thể di chuyển khi có trường ngoài tác động.

Tinh thể là kim loại nếu một hoặc 2 vùng được điền đầy một phần (từ 10 ÷ 90%).

Tinh thể là bán kim hay bán dẫn (Bi - bán kim, Si - bán dẫn) nếu một hay 2 vùng của nó điền đầy một phần rất nhỏ hay ngược lại điền đầy gần hết (< 10% hay > 90%). Tuy nhiên cần lưu ý rằng sự điền đầy như vậy của bán dẫn phụ thuộc vào một số điều kiện, đặc biệt là nhiệt độ và pha tạp.

Để giải thích sự khác nhau giữa chất điện môi và chất dẫn điện cần phải chú ý rằng tinh thể có cấu trúc tuần hoàn và điều này làm xuất hiện trong vật rắn các khe năng lượng. Dưới tác động của trường ngoài điện tử có một khối lượng hiệu dụng m^* nào đó, khối lượng này lớn hoặc bé hơn khối lượng của điện tử tự do, đôi khi còn là đại lượng âm.

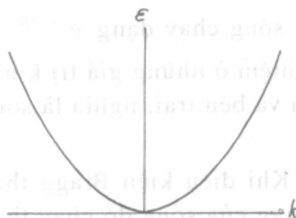
Theo mô hình khí điện tử tự do các giá trị cho phép của năng lượng phân bố liên tục từ 0 đến vô cùng (hình 6.2), năng lượng được tính theo công thức:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

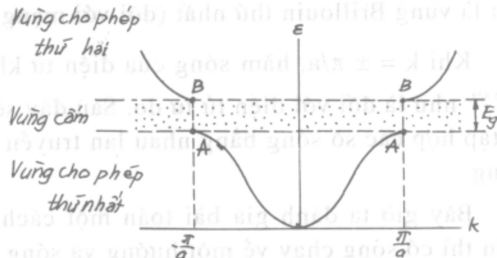
Với điều kiện biên tuần hoàn tinh thể khối lập phương cạnh L, ta có các giá trị thành phần của hàm sóng cho phép:

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm\frac{2\pi}{L}; \pm\frac{4\pi}{L}; \ldots$$

Hàm sóng của điện tử dẫn có dạng sóng phẳng: $\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$. Đó là sóng chạy có động lượng $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.



Hình 6.2. Sự phụ thuộc năng lượng vào véctơ hàm sóng k đối với điện tử tự do.



Hình 6.3. Sự phụ thuộc của năng lượng vào véctơ hàm sóng đối với điện tử trong trường tuần hoàn một chiều. E_g - bề rộng vùng cấm, - π/a đến π/a là vùng Brillouin thứ nhất, tại k = ± π/a có phản xạ Bragg. Các khe năng lượng khác hình thành khi k = ± nπ/a (n - số nguyên, n > 1).

Trong mô hình trường tuần hoàn có những vùng nhất định của năng lượng ở đó không tồn tại nghiệm của phương trình Schrödinger dưới dạng hàm sóng. Chính những vùng năng lượng này sẽ đóng vai trò quyết định tinh thể là điện môi, kim loại hay bán dẫn (hình 6.3).

§2. MÔ HÌNH ĐIỆN TỬ GẦN NHƯ TỰ DO

Mô hình điện tử gần như tự do dùng để mô tả cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể. Trong mô hình này trường thế tuần hoàn yếu của các ion tác động lên các điện tử. Trên cơ sở của mô hình này có thể giải thích những nét chính của cấu trúc vùng cũng như các chi tiết tinh tế của mặt Fermi. Về mặt định tính có thể giải quyết được tất cả mọi vấn đề liên quan đến hoạt động của điện tử trong kim loại. Nhưng cũng có trường hợp lý giải vùng không ứng dụng được.

Nguyên nhân vật lý của sự tồn tại các vùng cấm: Xét mẫu tinh thể là chuỗi các hạt cách nhau khoảng cách a. Có thể coi các điện tử hầu như tự do nghĩa là ta có thể lấy kết quả hàm sóng là sóng phẳng chạy. Tác động yếu của trường thế tuần hoàn thể hiện qua nhiễu xạ Bragg.

Khe năng lượng (hay vùng cấm) tồn tại ở $k = \pm \pi/a$. Điều kiện Bragg đối với điện tử có dạng $(\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2$ và mô tả nhiễu xạ sóng điện tử đối với véctơ sóng $\vec{k}$. Trong trường hợp một chiều điều kiện Bragg cho tập hợp các giá trị:

$$k = \pm\frac{1}{2}G = \pm n\pi/a$$

$G = \pm 2n\pi/a$ độ dài véctơ mạng đảo, n - số nguyên. Phản xạ đầu tiên và khe năng lượng đầu tiên có tại $k = \pm \pi/a$ (khi n = 1) tiếp theo các khe khác sẽ tại n bằng 2, 3, 4 ... Phản xạ với $k = \pm \pi/a$ xảy ra khi sóng điện tử của một nguyên tử của chuỗi tuyến tính giao thoa với sóng của các nguyên tử bên cạnh. Hiệu pha của 2 sóng bằng $\pm 2\pi$ đối với 2 giá trị k này. Khoảng các giá trị k giữa $-\pi/a$ và π/a gọi là vùng Brillouin thứ nhất (đối với mạng một loại nguyên tử một chiều).

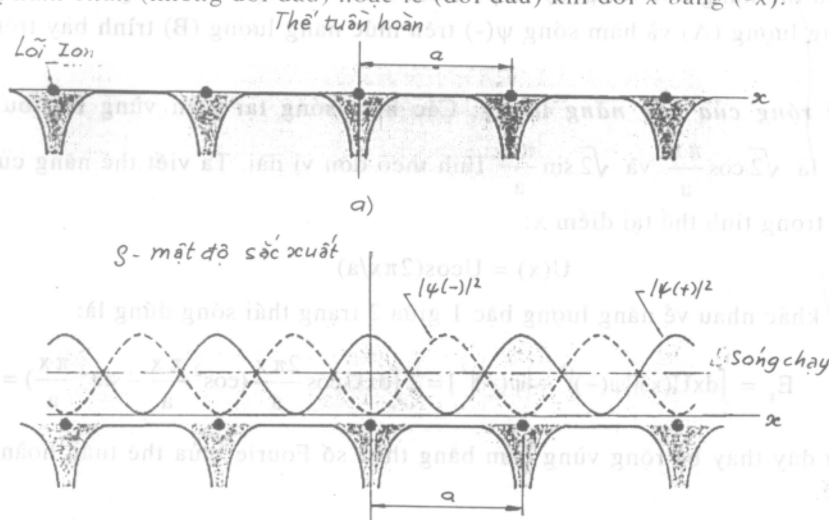
Khi $k = \pm \pi/a$, hàm sóng của điện tử không còn là sóng chạy dạng $e^{-i\pi x/a}$ và $e^{i\pi x/a}$ như là đối với điện tử tự do. Sau đây sẽ thấy là nghiệm ở những giá trị k này là tập hợp các số sóng bằng nhau lan truyền về bên phải và bên trái, nghĩa là sóng đứng.

Bây giờ ta đánh giá bài toán một cách định tính. Khi điều kiện Bragg thoả mãn thì có sóng chạy về một hướng và sóng phản xạ Bragg của sóng đó chạy theo hướng ngược lại, vậy hình ảnh đó là của sóng đứng tại biên vùng Brillouin. Từ sóng chạy $e^{i\pi x/a}$ và $e^{-i\pi x/a}$ ta có thể tạo ra 2 sóng đứng:

$$\psi(+) = e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2\cos\frac{\pi x}{a}$$

$$\psi(-) = e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i\sin\frac{\pi x}{a} \qquad (6.1)$$

Các sóng đứng bên trái cấu tạo từ sóng chạy bên phải, dấu (+) hoặc dấu (-) biểu thị hàm chẵn (không đổi dấu) hoặc lẻ (đổi dấu) khi đổi x bằng (-x).



Hình 6.4. Phân bố mật độ sắc xuất $\rho \sim |\psi|^2$ đối với hàm sóng $\psi_{(-)}$ và $\psi_{(+)}$ trong tinh thể một chiều:
a - Thế tuần hoàn; b - Mật độ sắc xuất ρ.

$|\psi_{(+)}|^2 \sim \cos^2(\pi x/a)$ và $|\psi_{(-)}|^2 \sim \sin^2(\pi x/a)$. Bụng sóng $|\psi_{(+)}|^2$ ứng với gốc ion - điện tích của các điện tử là giảm thế năng. Bụng sóng $|\psi_{(-)}|^2$ ứng với giữa các ion - điện tích các điện tử làm tăng thế năng. Đây chính là nguyên nhân dẫn đến khe năng lượng.

Nguồn gốc của khe năng lượng: Hai sóng đứng ứng với mật độ điện tử tính theo vị trí của các gốc ion trong không gian, do đó suy ra chúng có những giá trị thế năng khác nhau. Đó chính là nguyên nhân sinh ra khe năng lượng.

Trong cơ học lượng tử, $|\psi(x)|^2$ cho mật độ xác suất ρ(x) của việc hạt tồn tại ở điểm x. Đối với sóng chạy hàm $\psi \sim e^{ikx}$ và $\rho = e^{ikx}e^{-ikx} = 1$, nghĩa là mật độ điện tích là đại lượng không đổi.

Nhưng đối với tổ hợp tuyến tính (6.1) của sóng phẳng mật độ điện tích theo không gian không phải là hằng số. Xét sóng đứng ψ(+): $\rho(+) = |\psi(+)|^2 \sim \cos^2\frac{\pi x}{a}$ mô tả tập trung điện tích âm quanh các ion do đó ở các vùng x = 0, a, 2a... thế năng nhỏ nhất (hình 6.4). Nguyên tử mất một điện tử thành ion dương và thế năng giữa điện tử và ion là thế âm.

Tương tự: $\rho(-) = |\psi(-)|^2 \sim \sin^2 \frac{\pi x}{a}$ cho thấy điện tử tập trung nhiều ở các vị trí giữa các ion. Giá trị trung bình giữa ρ(+) và ρ(-) khác nhau. Nên giá trị trung bình của thế năng đối với ρ(+) và ρ(-) khác nhau là E_g. Hàm sóng ψ(+) dưới mức khe năng lượng (A) và hàm sóng ψ(-) trên mức năng lượng (B) trình bày trên hình 6.3.

Bề rộng của khe năng lượng: Các hàm sóng tại biên vùng Brillouin với $k = \pi/a$ là $\sqrt{2}\cos\frac{\pi x}{a}$ và $\sqrt{2}\sin\frac{\pi x}{a}$ tính theo đơn vị dài. Ta viết thế năng của một điện tử trong tinh thể tại điểm x:

$$U(x) = U\cos(2\pi x/a)$$

Sự khác nhau về năng lượng bậc 1 giữa 2 trạng thái sóng đứng là:

$$E_g = \int_0^1 dx U(x)[|\psi(+)|^2 - |\psi(-)|^2] = 2\int dx U \cos\frac{2\pi x}{a}(\cos^2\frac{\pi x}{a} - \sin^2\frac{\pi x}{a}) = U$$

Từ đây thấy bề rộng vùng cấm bằng thừa số Fourier của thế tuần hoàn trong tinh thể.

§3. PHƯƠNG TRÌNH SÓNG ĐỐI VỚI ĐIỆN TỬ TRONG TRƯỜNG THẾ TUẦN HOÀN

3.1. Phương trình sóng

Bên trên là hàm sóng gần đúng ở biên vùng Brillouin ($k = \pm \pi/a$) với gần đúng điện tử hầu như tự do. Bây giờ ta tìm hàm sóng là nghiệm của phương trình sóng trong trường thế tuần hoàn.

Ký hiệu U(x) là hàm mô tả thế năng của điện tử trong chuỗi tuyến tính (mạng một chiều chu kỳ a). Thế năng không đổi khi dịch chuyển đi một đoạn bằng chu kỳ a:

$$U(x) = U(x + a)$$

Bất cứ hàm nào không đổi khi dịch đi một chu kỳ a đều có thể biểu diễn bằng chuỗi Fourier với véctơ mạng đảo G.

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \qquad (6.2)$$

với U_G giảm khi G tăng, $U_G \sim 1/G^2$:

$$U(x) = \sum_{G>0} U_G(e^{iGx} + e^{-iGx}) = 2\sum_{G>0} U_G \cos Gx$$

Chỉ lấy $G > 0$, để tiện lợi ta lấy $U_0 = 0$.

Phương trình sóng của điện tử trong tinh thể có dạng: $H\psi = \varepsilon\psi$, trong đó H - toán tử Hamilton, ε - giá trị riêng của năng lượng.

Nghiệm ψ của phương trình này gọi là hàm riêng hay quỹ đạo. Ta khai triển phương trình:

$$\left(\frac{1}{2m}\hat{p}^2 + U(x)\right)\psi(x) = \left(\frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \sum_G U_G e^{iGx}\right)\psi(x) = \varepsilon\,\psi(x)$$

Lấy cả $G > 0$ và $G < 0$, trong đó thế năng U(x) dưới dạng chuỗi Fourier, toán tử động lượng p có dạng:

$$\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx} \text{ hay } p^2 = -\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}$$

Thay vào phương trình Schrödinger ta được:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \sum_G U_G e^{iGx}\right)\psi(x) = \varepsilon\,\psi(x) \qquad (6.3)$$

Đây là phương trình ở dạng gần đúng 1 điện tử, ở đây hàm sóng ψ(x) mô tả chuyển động của một điện tử bất kỳ trong trường thế của các gốc ion và trường thế trung bình của tất cả các điện tử còn lại.

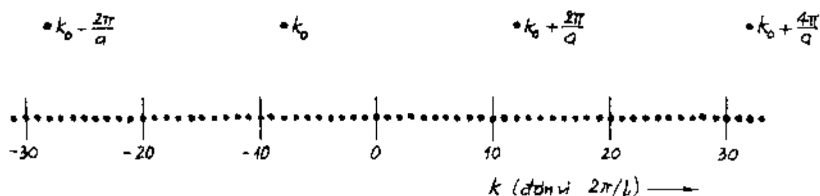
Hàm sóng ψ(x) có thể để dưới dạng chuỗi Fourier, tổng lấy theo tất cả các giá trị véctơ sóng cho phép bởi điều kiện biên:

$$\psi(x) = \sum_k C(k)e^{ikx} \qquad (6.4)$$

trong đó k là giá trị thực, k nhận các giá trị 2πn/L. Với các giá trị này của k thì các điều kiện biên tuần hoàn đối với chuỗi ở dạng vòng chiều dài L được thoả mãn, n là số nguyên bất kỳ. Ở đây ta chưa cho rằng ψ(x) là hàm tuần hoàn tịnh tiến với chu kỳ a, nhưng sau này sẽ được làm sáng tỏ.

Không phải tất cả các giá trị véctơ sóng trong tập hợp 2πn/L đều nằm trong chuỗi Fourier $\psi(x) = \sum_k C(k)e^{ikx}$ đối với nghiệm riêng ψ tuỳ ý của bài toán trong trường thế tuần hoàn.

Giả sử k_0 là một giá trị véctơ sóng cho phép, nghĩa là k_0 có trong triển khai Fourier của nghiệm riêng ψ, như vậy các véctơ sóng khác có trong triển khai đó có dạng $k_0 + G$; trong đó G là véctơ mạng đảo bất kỳ. Ta có thể viết hàm sóng ψ có chứa trong triển khai Fourier thành phần k_0 ở dạng $\psi(k_0)$ hay $\psi(k_0 + G)$, vì nếu k_0 có trong chuỗi Fourier thì $k_0 + G$ cũng có trong chuỗi. Véctơ sóng $k_0 + G$ với tất cả các giá trị của G là hệ con giới hạn trong tập hợp véctơ sóng 2πn/L (hình 6.5).



Hình 6.5. Giá trị k trong hàm sóng: trục biểu diễn các giá trị véctơ sóng $k = 2\pi n/L$ đối với chuỗi nguyên tử biên tuần hoàn chiều dài L. Các giá trị k cho phép từ $-\infty$ đến $+\infty$. Bên trên: Một số giá trị của véctơ sóng có thể có trong triển khai Fourier của hàm $\psi(x)$, lấy $k_0 = -8(2\pi/L)$, $a = L/20 \rightarrow L = 20a$. Véctơ mạng đảo nhỏ nhất: $2\pi/a = 20(2\pi/L)$.

k_0 có thể nhận một trong các giá trị cho phép $k = 0; \pm\frac{2\pi}{L}; \pm\frac{4\pi}{L}; ...; \frac{n\pi}{L}$.

Cần phải xác định hệ số C trong triển khai Fourier, đầu tiên ta đặt phương trình sóng ở dạng hệ phương trình đại số tuyến tính đối với hệ số C. Thay $\psi(x) = \sum_k C(k)e^{ikx}$ vào phương trình Schrödinger với phần động năng:

$$\frac{1}{2m}p^2\psi(x) = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)^2\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_k k^2C(k)e^{ikx}$$

và phần thế năng: $$\sum_G U_G e^{iGx}\psi(x) = \sum_G\sum_k U_G e^{iGx}C(k)e^{ikx}.$$

Phương trình sóng (6.3) có dạng:

$$\sum_k \frac{\hbar^2}{2m}k^2C(k)e^{ikx} + \sum_G\sum_k U_G C(k)e^{i(k+G)x} = \varepsilon\sum_k C(k)e^{ikx} \qquad (6.5)$$

Nhân hai vế (6.5) với liên hợp phức exp(- ik'x) và lấy tích phân hai vế ta có:

$$\sum_k \int\frac{\hbar^2}{2m}k^2C(k)e^{i(k-k')x}dx + \sum_G\sum_k \int dx U_G C(k)e^{i(k-k'+G)x} = \varepsilon\sum_k \int dx C(k)e^{i(k-k')x} \qquad (6.6)$$

Theo tính chất trực giao còn lại các giá trị khác không khi: $k = k'$ và $k = k' - G$, ta có:

$$\frac{\hbar^2}{2m}k'^2C(k') + \sum_G U_G C(k'-G) = \varepsilon C(k') \qquad (6.7)$$

Đây là phương trình quan trọng trong lý thuyết vùng năng lượng của chất rắn, có thể đổi k' thành k và ký hiệu $\lambda_k = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$ ta có:

$$(\lambda_k - \varepsilon)C(k) + \sum_G U_G C(k-G) = 0 \qquad (6.8)$$

Đây là phương trình sóng trung tâm của Bethe, nó có dạng của phương trình đại số tuyến tính. Ở các tài liệu khác, nó có thể được viết dưới dạng phương trình vi phân.

Để tính C ta lấy hàm sóng dưới dạng:

$$\psi_k(x) = \sum_G C(k-G)e^{i(k-G)x} \qquad (6.9)$$

Phương trình trung tâm (6.8) gắn hệ số Fourier $C(k_0)$ của các thành phần sóng phẳng $\exp(ik_0x)$ của một hàm sóng cụ thể nào đó với hệ các hệ số $C(k_0 + G)$ đối với tất cả các sóng phẳng $\exp[i(k_0 + G)x]$ có trong chuỗi Fourier của hàm sóng này.

Ta coi như k_0 của thành phần ψ nằm ở trong vùng Brillouin thứ nhất của mạng đã cho. Trong trường hợp một chiều nó ở giữa $-\pi/a$ và π/a, còn tất cả các $k_0 + G$ sẽ nằm ngoài vùng Brillouin thứ I. Lấy $k_0 = 2\pi n/L$ từ đây có thể tìm được các hệ số C cần tìm của $\psi(x)$. Điều ta quan tâm ở đây là nghiệm ứng với năng lượng nhỏ nhất.

Ký hiệu g là véctơ nhỏ nhất của mạng đảo G, giả thiết là trong biểu thức của thế năng chỉ chứa một số hạng, nghĩa là một thành phần Fourier: $U_g = U_{-g}$ ký hiệu là U, từ phương trình (6.8) có:

$$(\lambda_{k_0} - \varepsilon)C(k_0) + U[C(k_0 + g) + C(k_0 - g)] = 0$$

$$(\lambda_{k_0+g} - \varepsilon)C(k_0 + g) + U[C(k_0 + 2g) + C(k_0)] = 0 \qquad (6.10)$$

$$(\lambda_{k_0-g} - \varepsilon)C(k_0 - g) + U[C(k_0) + C(k_0 - 2g)] = 0$$

Trong hệ phương trình (6.10) phương trình thứ 2 và thứ 3 thu được từ phương trình thứ nhất bằng cách thay k_0 bằng $k_0 \pm g$. Tiếp theo có thể viết cho $k_0 \pm 2g$, $k_0 \pm 3g$ và cho đến vô cùng. λ sẽ có các giá trị $\lambda_{k_0 \pm sg}$ còn ε chỉ có một giá trị và g cũng không đổi đối với tất cả mọi phương trình.

Như vậy phương trình Bethe (6.8) gắn hệ số Fourier C(k) đã cho với nhiều vô cùng các hệ số Fourier khác k bởi một véctơ mạng đảo.

Khi trừ đi véctơ mạng đảo G' ta có:

$$(\lambda_{k-G'} - \varepsilon)C(k-G') + \sum_G U_G C(k-G'-G) = 0 \qquad (6.11)$$

Trên thực tế ta có thể hạn chế số phương trình và số số hạng của chuỗi Fourier (1 hoặc 2 U_G). Thiết lập hệ phương trình và có thể xác định các định thức rồi tìm C, để có C khác 0 thì định thức phải bằng 0 từ đây có thể tìm được ε.

Bây giờ giả thiết là có 2 thành phần sóng ψ là áp đảo, ta viết:

$$(\lambda_k - \varepsilon)C(k) + \sum_G U_G C(k-G) = 0 \quad \text{suy ra} \quad C(k) = \frac{\sum_G U_G C(k-G)}{\varepsilon - (\hbar^2 k^2/2m)}$$

(thay lại $\lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$).

3.2. Đánh giá C(k)

C(k) sẽ lớn nếu động năng $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ của sóng phẳng exp(ikx) gần bằng năng lượng ứng với trạng thái $\psi_k(x)$; C(k) lớn thì sẽ có hệ số khác C(k - G') ứng với sóng phẳng exp[i(k - G')x] cũng có động năng như vậy. Ta có:

$$\frac{\hbar^2 (k - G')^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \approx \varepsilon$$

Vậy $(k - G')^2 = k^2$, đây chính là điều kiện phản xạ Bragg, nghĩa là chính C(k - G') cũng lớn:

$$C(k - G') = \frac{\sum_G U_G C(k - G' - G)}{\varepsilon - \hbar^2 (k - G')^2 / 2m}$$

Do đó có điều kiện là phần đóng góp áp đảo của các thành phần k và k - G' vào trạng thái trộn lẫn mạnh có thể viết dưới dạng: $(k - G')^2 = k^2$ đây là điều kiện để có 2 thành phần sóng áp đảo.

Điều kiện trên giống như trong tán xạ Bragg của tia Rơngen, tia điện tử, nơtron, ... trên mạng tinh thể. Do sự trộn lẫn mạnh nên ta phải coi rằng cả 2 sóng phẳng exp(ikx) và exp[i(k - G')x] là các thành phần quan trọng của hàm sóng $\psi_k(x)$.

3.3. Hàm Block

Đi từ hệ phương trình trung tâm ta có thể nhận được kết quả cực kỳ quan trọng, đó là hàm sóng của bài toán với thế tuần hoàn. Đầu tiên ta chọn cách viết với mỗi hàm sóng cụ thể, lấy một véctơ sóng trong tập hợp của chuỗi Fourier: $\psi_k(x) = \sum_k C(k) e^{ikx}$. Lấy véctơ sóng đó là k - G, ta có: $\psi_k(x) = \sum_k C(k - G) e^{i(k-G)x}$, có thể biến đổi về dạng:

$$\psi_k(x) = (\sum_G C(k - G) e^{-iGx}) e^{ikx} = e^{ikx} U_k(x)$$

Đặt hàm: $U_k(x) = \sum_G C(k - G) e^{-iGx}$, vì hàm $U_k(x)$ là chuỗi Fourier theo véctơ mạng đảo nên nó bất biến đối với tịnh tiến mạng tinh thể:

$$U_k(x) = U_k(x + T)$$

Có thể khẳng định điều này một cách trực tiếp:

$$U_k(x+T)=\sum_G C(k-G)e^{-iG(x+T)}=e^{-iGT}[\sum_G C(k-G)e^{-iGx}]$$

Rõ ràng là $\exp(-iGT) = 1$, vậy $U_k(x+T) = U_k(x)$.

Từ đây ta có thể phát biểu định lý Block: Các hàm riêng của phương trình sóng trong trường thế tuần hoàn có dạng tích của hàm sóng phẳng $\exp(i\vec{k}\vec{r})$ với hàm $U_k(\vec{r})$, trong đó $U_k(\vec{r})$ là hàm tuần hoàn trong mạng tinh thể:

$$\psi_k(\vec{r})=e^{i\vec{k}\vec{r}}.U_k(\vec{r}) \tag{6.12}$$

Chỉ số k trong $U_k(\vec{r})$ chỉ ra rằng hàm phụ thuộc vào véctơ sóng k. Hàm sóng $\psi_k(\vec{r})$ ở dạng trên gọi là hàm Block. Nghiệm của phương trình Schrödinger dạng như vậy gồm các sóng chạy.

***Động lượng của điện tử trong tinh thể*:** Ý nghĩa của véctơ k là nó được dùng làm chỉ số của hàm Bkock, véctơ này có các điều kiện sau:

1. Khi tịnh tiến véctơ bất kỳ của mạng tinh thể đi véctơ $\vec{T}$ nghĩa là khi thay $\vec{r}$ bằng $\vec{r}+\vec{T}$ ở biến của hàm $\psi_k(r)$ ta có:

$$\psi_k(\vec{r}+\vec{T})=e^{i\vec{k}\vec{T}}.e^{i\vec{k}\vec{r}}U_k(\vec{r}+\vec{T})=e^{i\vec{k}\vec{T}}\psi_k(\vec{r})$$

vì $U_k(\vec{r}+\vec{T})=U_k(\vec{r})$ do tính tuần hoàn của hàm $U_k(\vec{r})$. Đại lượng $\exp(i\vec{k}\vec{T})$ là *số nhân pha* nhân với hàm Block khi tịnh tiến đi véctơ mạng $\vec{T}$.

2. Nếu thế của mạng biến mất (nghĩa là $U(x) = 0$) thì phương trình Bethe có dạng: $(\lambda_k-\varepsilon)C(\vec{k})=0$, nghĩa là tất cả các hệ số $C(\vec{k}-\vec{G})$ trở thành bằng 0 trừ $C(\vec{k})$ và do đó hàm $U_k(\vec{r})$ trở thành hằng số. Lúc đó hàm sóng $\psi_k(\vec{r})=e^{i\vec{k}\vec{r}}$ có đúng dạng như của điện tử tự do. Như vậy việc chọn $\vec{k}$ làm chỉ số thật thuận tiện.

3. Đại lượng $\vec{k}$ nằm trong định luật bảo toàn đối với các điện tử trong quá trình va đập trong tinh thể. Do đó $\hbar\vec{k}$ được gọi là động lượng của điện tử trong tinh thể. Khi điện tử có véctơ sóng $\vec{k}$ va đập với phonon có véctơ sóng $\vec{q}$ ta có nguyên tắc chọn: $\vec{k}+\vec{q}=\vec{k}'+\vec{G}$, nếu phonon bị hấp thụ trong quá trình va đập. Sự va đập đã dẫn đến tán xạ mà điện tử từ trạng thái $\vec{k}$ chuyển sang trạng thái $\vec{k}'$. $\vec{G}$ là véctơ mạng đảo bất kỳ.

§4. NGHIỆM GẦN ĐÚNG Ở GẦN BIÊN VÙNG BRILLOUIN THỨ NHẤT

Bây giờ ta đã có thể hiểu được khe năng lượng có từ đâu, khối lượng hiệu dụng m^* của điện tử trong tinh thể và vai trò của lỗ như hạt tải điện tích.

Giả sử U_G là giá trị của thành phần Fourier của thế năng là nhỏ so với động năng $\hbar^2 k_F^2/2m$ của điện tử tự do trên mặt Fermi. Giả thiết này cho phép hạn chế nghiên cứu trong tập hợp tuyến tính của 2 sóng phẳng thay cho trường hợp các hàm sóng đơn giản.

4.1. Tại biên giới vùng Brillouin

Đầu tiên ta phải xét trường hợp đầu véctơ sóng ở đường biên vùng Brillouin. Nghĩa là $G_1/2$ bằng π/a trong mạng một chiều:

$$k^2 = \left(\frac{1}{2}G_1\right)^2 = (k - G_1)^2 = \left(\frac{1}{2}G_1 - G_1\right)^2 = \left(\frac{1}{2}G_1\right)^2$$

Động năng của thành phần sóng exp(ikx) và exp[i(k - G_1)x] là giống nhau:

$$\frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(k - G)^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{2}G_1\right)^2$$

Nếu $C(G_1/2)$ là hệ số quan trọng trong triển khai hàm sóng $\psi_k(x) = \sum_G C(k - G)e^{i(k-G)x}$ tại biên vùng Brillouin thì hệ số $C(-G_1/2)$ cũng quan trọng như vậy và bỏ qua tất cả các hệ số còn lại.

Phương trình Bethe đối với trường hợp $k = G_1/2$ và $\lambda_1 = \hbar^2(G_1/2)^2/2m$ có dạng:

$$(\lambda_1 - \varepsilon)C(G_1/2) + U_1 C(-G_1/2) = 0 \qquad (6.13)$$

Ký hiệu U_{G1} và U_{-G1} là U_1.

Khi $k = -G_1/2$ ta có:

$$(\lambda_{-1} - \varepsilon)C(-G_1/2) + U_1 C(G_1/2) = 0 \qquad (6.14)$$

(6.13) và (6.14) là hệ phương trình đối với $C(G_1/2)$ và $C(-G_1/2)$. Để có nghiệm khác không thì định thức cơ bản phải bằng 0, đây chính là điều kiện để xác định ε, ta có:

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - \varepsilon & U_1 \\ U_1 & \lambda_{-1} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (6.15)$$

Khi $\lambda_1 = \lambda_{-1}$, ta có: $(\lambda_1 - \varepsilon)^2 = U_1^2$. Do đó: $\varepsilon = \lambda_1 \pm U_1 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{2}G_1\right)^2 \pm U_1$.

Phương trình có 2 nghiệm: nghiệm 1 ứng với năng lượng nhỏ hơn động năng của điện tử tự do là U_1, nghiệm thứ 2 lớn hơn một giá trị là U_1. Do vậy ta có thể

năng $2U_1\cos G_1x$ tạo ra khe năng lượng chiều rộng $2U_1$ ngay tại biên vùng Brillouin thứ I. Kết quả này giống với mô hình điện tử gần như tự do.

Tỷ số các hệ số C có thể thu được từ phương trình (6.13) và (6.14):

$$\frac{C(-G_1/2)}{C(G_1/2)} = \frac{\varepsilon - \lambda_1}{U_1} = \pm 1$$

Như vậy triển khai Fourier đối với $\psi(x)$ có 2 thành phần:

$$\psi(x) = \exp(iG_1x/2) \pm \exp(-iG_1x/2)$$

Các hàm này trùng với các hàm đã nói ở §2. Một nghiệm là hàm sóng đối với vùng dưới của khe năng lượng còn nghiệm kia ứng với vùng trên, giá trị nào nhỏ hơn còn tuỳ theo dấu của U_1 trong biểu thức thế năng.

4.2. Gần biên vùng Brillouin

Ta vẫn dùng 2 phương trình Bethe gần đúng với 2 thành phần hàm sóng:

$$\psi(x) = C(k)e^{ikx} + C(k-G_1)e^{i(k-G_1)x}$$

Phương trình cơ bản của Bethe có dạng:

$$\begin{aligned}(\lambda_k - \varepsilon)C(k) + U_1C(k-G_1) &= 0\\ (\lambda_{k-G_1} - \varepsilon)C(k-G_1) + U_1C(k) &= 0\end{aligned} \qquad (6.16)$$

trong đó $\lambda_k = \hbar^2k^2/2m$. Phương trình có nghiệm đặc biệt khi định thức:

$$\begin{vmatrix}\lambda_k - \varepsilon & U_1\\ U_1 & \lambda_{k-G_1} - \varepsilon\end{vmatrix} = 0 \quad \text{hay} \quad \varepsilon^2 - \varepsilon(\lambda_{k-G_1} + \lambda_k) + \lambda_{k-G_1}\lambda_k - U_1^2 = 0$$

$$\sqrt{\Delta'} = \pm\left[\frac{1}{4}(\lambda_{k-G_1} + \lambda_k)^2 - \lambda_{k-G_1}\lambda_k + U_1^2\right]^{1/2}$$

$$= \pm\left[\frac{1}{4}(\lambda_{k-G_1} - \lambda_k)^2 + U_1^2\right]^{1/2}$$

Nghiệm của phương trình là:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\lambda_{k-G_1} + \lambda_k) \pm \left[\frac{1}{4}(\lambda_{k-G_1} - \lambda_k)^2 + U_1^2\right]^{1/2} \qquad (6.17)$$

Mỗi một nghiệm mô tả một vùng năng lượng nào đó. Đồ thị của $\varepsilon(k)$ được trình bày ở hình 6.6 dưới đây.

Trong sơ đồ vùng mở rộng, vùng năng lượng thứ nhất có thể vẽ trong vùng Brillouin thứ nhất: $-G_1/2 \le k \le G_1/2$. Vùng năng lượng thứ 2 vẽ trong vùng

Brillouin thứ 2: $-G_1 \le k \le -G_1/2$ và $G_1/2 \le k \le G_1$ vì gần biên vùng Brillouin nên ta có thể biểu diễn năng lượng thành chuỗi theo δ nhỏ: $\delta = \frac{G_1}{2} - k$ hay $k = \frac{G_1}{2} - \delta$.

Thay k và $k - G_1 = -(\delta + \frac{G_1}{2})$ vào (6.17), lấy gần đúng $(1 + x)^{1/2} \cong 1 + \frac{1}{2}x$ với x << 1, trong vùng năng lượng $\hbar^2 G_1\delta/2m << |U_1|$ có thể viết ε dưới dạng:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{1}{4}G_1^2 + \delta^2) \pm$$

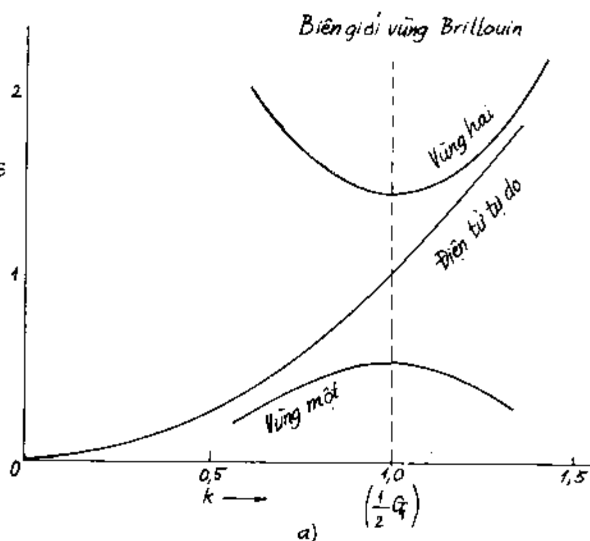
$$\pm(4\lambda_1 \frac{\hbar^2\delta^2}{2m} + U_1^2)^{1/2}$$

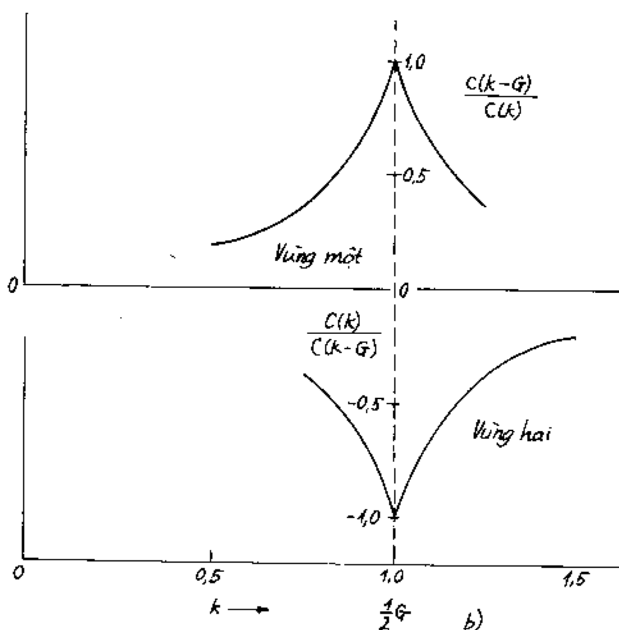
$$\approx \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{1}{4}G_1^2 + \delta^2) \pm$$

$$\pm U_1[1 + 2\frac{\lambda_1}{U_1^2}(\frac{\hbar^2\delta^2}{2m})] \qquad (6.18)$$

Điều này đúng với δ nhỏ vì triển khai dựa trên cơ sở là $\hbar^2 G_1^2/2m >> |U_1|$.

Ký hiệu $\varepsilon_1(+)$ và $\varepsilon_1(-)$ đối với các nghiệm ε tương ứng có:





Hình 6.6:

a. Nghiệm ε biểu diễn trong sơ đồ vùng mở rộng, ở chỗ gần biên vùng Brillouin lấy U_1 = - 0,45; G_1 = 2; $\hbar^2/m$ = 1. Bề rộng khe tại biên vùng Brillouin là 0,90;
b. Tỷ số $C(k - G_1)/C(k)$ với C < 0 phụ thuộc vào k.

$$\varepsilon_k(+) = \varepsilon_1(+) + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m}(1 + \frac{2\lambda_1}{U_1})$$

$$\varepsilon_k(-) = \varepsilon_1(-) + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m}(1 - \frac{2\lambda_1}{U_1})$$

với $\varepsilon_1(\pm) = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{1}{2}G_1)^2 \pm U_1$.

Đây là nghiệm của phương trình định thức trong trường hợp véctơ sóng ở gần biên vùng Brillouin ($G_1/2$). Năng lượng phụ thuộc vào bình phương của δ (hình 6.6a). Nếu U_1 âm thì nghiệm $\varepsilon_k(-)$ ứng với rìa trên của 2 vùng năng lượng, còn $\varepsilon_k(+)$ ứng với rìa dưới của 2 vùng năng lượng với điều kiện $\lambda_1 >> |U_1|$. Viết dưới dạng tổng quát:

$$\varepsilon_k(\pm) = \varepsilon_1(\pm) + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m}\left(1 \pm \frac{2\lambda_1}{U_1}\right) \quad (6.19)$$

§5. SƠ ĐỒ VÙNG NĂNG LƯỢNG

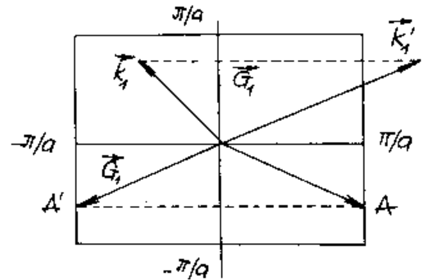
Theo cách làm trên hình 6.6 ta thu được sơ đồ vùng mở rộng (hình 6.9a), nhưng có thể dựa vào tính chất tuần hoàn của tinh thể để xây dựng sơ đồ vùng rút gọn và vùng tuần hoàn.

5.1. Sơ đồ vùng rút gọn

Nói chung có thể chọn được véctơ sóng $\vec{k}$ đứng ở chỉ số của hàm Block để mũi của nó nằm trong vùng Brillouin thứ nhất. Sơ đồ như vậy gọi là sơ đồ vùng rút gọn.

Chuyển $\vec{k}'_1$ vào trong vùng Brillouin thứ I ta có: $\vec{k}_1 = \vec{k}'_1 + \vec{G}_1$.

Chuyển véctơ sóng tại điểm A về A' bằng cách cộng thêm $\vec{G}_1$. Điểm A và A' là đồng nhất đối với vùng Brillouin thứ I.



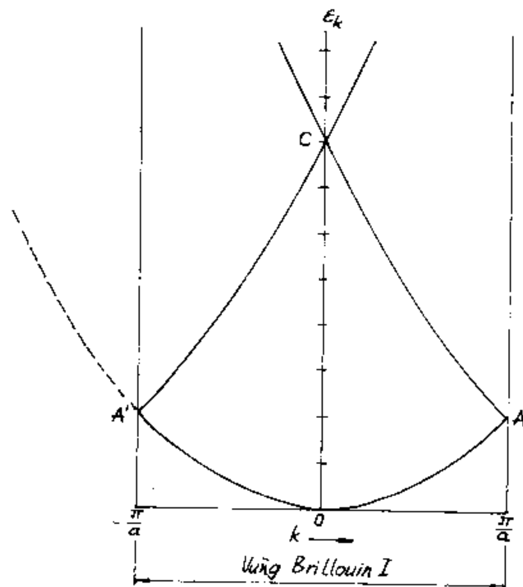
Hình 6.7. Vùng Brillouin thứ I đối với mạng hai chiều.

Nếu ta có hàm Block ở dạng: $\psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}'\vec{r}}U_{\vec{k}'}(\vec{r})$, trong đó $\vec{k}'$ nằm ngoài vùng Brillouin thứ nhất (hình 6.7) thì hàm có thể chọn một véctơ mạng đảo $\vec{G}'$ để: $\vec{k} = \vec{k}' - \vec{G}'$ nằm bên trong vùng Brillouin thứ I. Lúc ấy đối với hàm $\psi_{\vec{k}'}(\vec{r})$ ta có:

$$\psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}'\vec{r}}U_{\vec{k}'}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}(e^{i\vec{G}'\vec{r}}U_{\vec{k}'}(\vec{r})) = e^{i\vec{k}\vec{r}}U_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

trong đó $U_{k}(\vec{r}) = e^{i\vec{G}\vec{r}}U_{k'}(\vec{r})$. Cả hàm $\exp(i\vec{G}\vec{r})$ và $U_{k'}(\vec{r})$ đều là các hàm tuần hoàn trong mạng tinh thể, do đó $\exp(i\vec{G}\vec{r}).U_{k}(\vec{r})$ cũng như vậy để hàm $\psi_{k}(\vec{r})$ có dạng của hàm Block.

Sơ đồ vùng rút gọn cũng có thể dùng cho điện tử tự do (hình 6.8).



Hình 6.8. Năng lượng của điện tử $\varepsilon_k = \hbar^2k^2/2m$. Sơ đồ vùng rút gọn: CA là nhánh từ π/a đến $2\pi/a$ đối xứng qua trục song song tại π/a, CA' đối xứng với nhánh từ $-\pi/a$ đến $-2\pi/a$. Tại A và A' sẽ có các khe năng lượng do thế tuần hoàn tinh thể gây ra.

Từ đây ta thấy năng lượng $\varepsilon_{k'}$ ứng với $\vec{k}'$ ở ngoài vùng Brillouin thứ I bằng năng lượng ε_k đối với k ở bên trong vùng Brillouin thứ I nếu $\vec{k} = \vec{k}' - \vec{G}$.

Từ đây suy ra nghiệm của bài toán về năng lượng của điện tử ở bất cứ vùng cho phép nào đều dẫn tới bài toán tìm các giá trị năng lượng cho phép ứng với véctơ sóng nằm trong vùng Brillouin thứ I. Vùng năng lượng đã cho là một trong những nhánh ε_k như hàm của $\vec{k}$.

Từ sơ đồ rút gọn còn thấy ứng với một véctơ sóng có nhiều giá trị năng lượng khác nhau. Mỗi một giá trị năng lượng này ứng với một trong các vùng năng lượng.

Hai hàm sóng ứng với cùng một véctơ sóng nhưng ứng với 2 năng lượng khác nhau thì không phụ thuộc vào nhau. Mỗi hàm gồm thành phần sóng phẳng $\exp[i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}]$ vì hệ số $C(\vec{k}-\vec{G})$ đối với các vùng khác nhau thì khác nhau, do đó cần thêm vào hệ số C một chỉ số μ thành $C_{\mu}(\vec{k}-\vec{G})$.

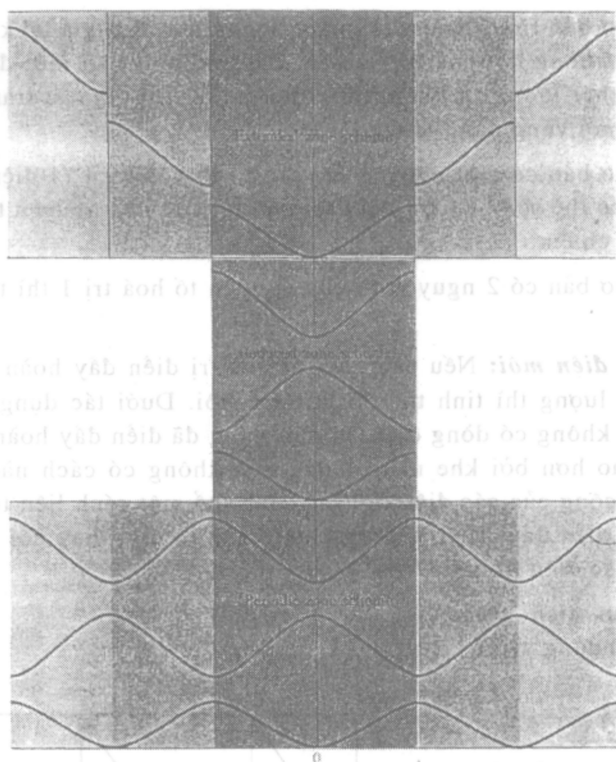
Hàm Block của trạng thái điện tử với véctơ sóng $\vec{k}$ ở vùng μ sẽ là:

$$\psi_{\mu,\vec{k}} = e^{i\vec{k}\vec{r}}U_{\mu,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{G} C_{\mu}(\vec{k}-\vec{G})e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}}.$$

5.2. Sơ đồ vùng tuần hoàn

Nếu đã có thể rút gọn vùng năng lượng ở các vùng khác về vùng Brillouin thứ I thì ngược lại ta có thể chuyển sơ đồ năng lượng từ vùng Brillouin thứ I sang các vùng Brillouin khác.

Lúc đó sơ đồ năng lượng sẽ có tính tuần hoàn: $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}+\vec{G}}$, như vậy $\varepsilon_{\vec{k}+\vec{G}}$ thuộc cùng một miền như là $\varepsilon_{\vec{k}}$. Kết quả là ta thu được sơ đồ vùng tuần hoàn. Có thể xây dựng 3 loại sơ đồ như trên hình 6.9.



Hình 6.9. Sơ đồ vùng năng lượng:

a. Sơ đồ vùng mở rộng, trong đó các vùng năng lượng khác nhau xếp vào không gian k trong các vùng Brillouin khác nhau; b. Sơ đồ vùng rút gọn, trong đó tất cả các vùng năng lượng được xếp vào vùng Brillouin thứ I; c. Sơ đồ vùng tuần hoàn, trong đó mỗi một vùng năng lượng lặp lại tuần hoàn ở tất cả các vùng Brillouin.

§6. SỐ MỨC TRONG VÙNG

Số mức: Xét tinh thể một chiều với hằng số mạng a, tinh thể này gồm N ô cơ bản có độ dài L. Để tính được số trạng thái có thể, ta đặt điều kiện biên tuần hoàn đối với hàm sóng. Độ dài khối tuần hoàn lấy bằng độ dài của chuỗi, các giá trị cho phép của véctơ sóng của điện tử trong vùng Brillouin thứ nhất được xác định theo:

$$k = 0; \pm\frac{2\pi}{L}; \pm\frac{4\pi}{L}; \ldots; \frac{N\pi}{L}.$$

Ta giới hạn dãy này bằng giá trị k = Nπ/L = π/a, vì k = π/a là biên của vùng Brillouin; còn giá trị - Nπ/L = - π/a bỏ vì nó không phải là độc lập (vì - π/a = π/a - G). Lúc đó tổng số các giá trị k tính được sẽ bằng N, bằng số ô cơ bản.

Vậy mỗi ô cơ bản trong mỗi vùng năng lượng cho một giá trị k độc lập. Điều này đúng với cả trường hợp mạng 3 chiều. Bây giờ nếu tính mỗi điện tử có spin ứng với 2 trạng thái lượng tử không phụ thuộc thì tổng số các trạng thái không phụ thuộc trong mỗi vùng năng lượng là 2N.

Nếu mỗi ô cơ bản có một nguyên tử nguyên tố hoá trị 1 (1 điện tử tự do) thì một nửa số mức có thể sẽ bị chiếm bởi các điện tử, còn nếu nguyên tố hoá trị 2 thì tất cả các mức bị chiếm.

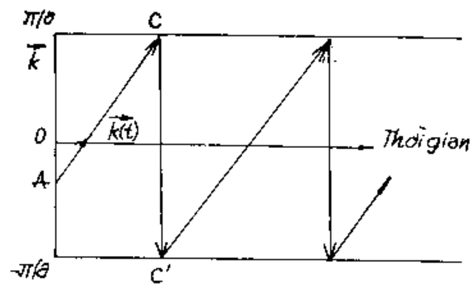
Nếu mỗi ô cơ bản có 2 nguyên tử của nguyên tố hoá trị 1 thì tất cả các mức cũng bị chiếm.

Kim loại và điện môi: Nếu các điện tử hoá trị điền đầy hoàn toàn một hay nhiều vùng năng lượng thì tinh thể đó là điện môi. Dưới tác dụng trường ngoài trong tinh thể đó không có dòng điện, vì một vùng đã điền đầy hoàn toàn bị ngăn cách với vùng cao hơn bởi khe năng lượng nên không có cách nào để thay đổi động lượng tổng cộng của các điện tử trong tinh thể một cách liên tục. Tất cả các trạng thái đều bị điền đầy. Điện trường không gây ra một thay đổi nào, điều này khác hẳn so với các điện tử tự do.

Có thể phân tích tình trạng này nhờ phương trình:

$$\hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}.$$

Dưới tác dụng của lực không đổi véctơ sóng tăng lên không ngừng, nhưng khi $\vec{k}(t)$ đạt được biên vùng Brillouin thì nó thực hiện phép nhảy sang biên đối diện (hình 6.10), chuyển động này cứ lặp đi lặp lại, không dẫn đến gia tốc tổng cộng. Không có quá trình va đập.



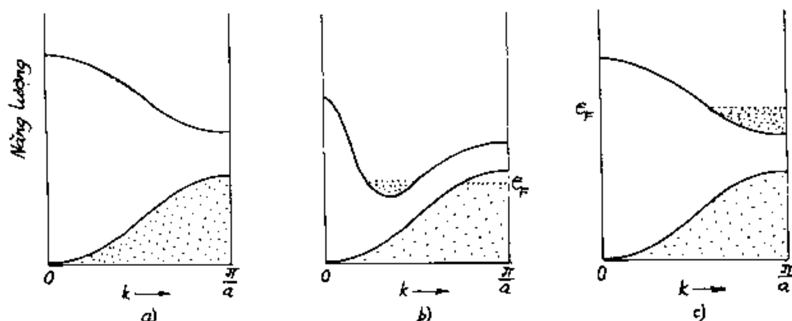
Hình 6.10. Điện tử trong vùng điền đầy hoàn toàn: Lúc đầu véctơ sóng ứng với điểm A, dưới tác động của điện trường điện tử bị gia tốc và véctơ sóng của nó tăng và đạt giá trị tại C, nhưng C là biên vùng Brillouin nên nó tương đương với C' ở biên đối diện, và quá trình gia tốc lại diễn lại như cũ do đó không có gia tốc tổng cộng.

Bất cứ tinh thể nào có số điện tử hoá trị chẵn đều có thể là điện môi (loại trừ các

điện tử liên kết mạnh không mô tả bằng lý thuyết vùng được).

Nếu số điện tử hoá trị trong ô cơ bản là chẵn thì phải xét 2 trường hợp: trường hợp các vùng năng lượng phủ lẫn nhau và trường hợp không phủ lẫn nhau. Nếu các vùng năng lượng phủ lẫn nhau thì ta sẽ có một hay nhiều vùng không điền đầy và tinh thể có tính kim loại (hình 6.11). Ví dụ, trong các kim loại kiềm và kim loại quý một ô cơ bản có một điện tử hoá trị nên chúng là kim loại (dẫn điện).

Các kim loại đất hiếm: có 2 điện tử hoá trị cho một ô cơ bản, đúng ra chúng phải là điện môi nhưng do có sự phủ các vùng năng lượng nên chúng lại là kim loại.

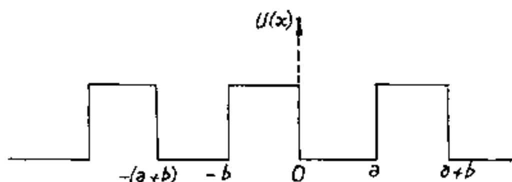


Hình 6.11. Cấu trúc vùng năng lượng của điện môi và kim loại, phần gạch chéo là các trạng thái bị chiếm:
a. Cách điện; b. Kim loại có hai vùng phủ nhau; c. Kim loại vùng trên không điền đầy.

Các tinh thể kim cương như silic, gecmani có 2 đến 4 điện tử hoá trị cho mỗi ô cơ bản, các vùng năng lượng không phủ nhau vì vậy các tinh thể tinh khiết ở 0K là các điện môi.

§7. MÔ HÌNH KRONIG-PENNEY

Trong mục này ta dùng một mô hình khác để giải quyết bài toán điện tử trong trường thế tuần hoàn. Một thế tuần hoàn mà ở đó phương trình sóng có thể giải được dưới dạng các số hạng của các hàm đơn giản, là các cột vuông được trình bày trên hình 6.12.



Hình 6.12. U(x) - thế tuần hoàn dạng cột vuông theo Kronig-Penney.

Dạng của phương trình sóng là: $$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi}{dx^2}+U(x)\psi=\varepsilon\,\psi \qquad (6.19)$$

trong đó U(x) là thế năng và ε là giá trị riêng của năng lượng.

Trong vùng $0 < x < a$ có $U = 0$, hàm riêng là tập hợp tuyến tính của sóng phẳng lan truyền về bên phải và về bên trái với năng lượng:

$$\psi = Ae^{iKx} + Be^{-iKx} \quad (6.20)$$

$$\varepsilon = \hbar^2 K^2 / 2m \quad (6.21)$$

(Lưu ý trong phương trình (6.20) và (6.21) véctơ sóng với kí tự K lớn).

Trong vùng $-b < x < 0$ giữa hàng rào, lời giải có dạng:

$$\psi = Ce^{Qx} + De^{-Qx} \quad (6.22)$$

với:
$$U_0 - \varepsilon = \hbar^2 Q^2 / 2m \quad (6.23)$$

Ta tập hợp nghiệm thành hàm Block dạng:

$$\psi_k(\vec{r}) = U_k(\vec{r})\exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (6.24)$$

(Lưu ý trong phương trình (6.24), véctơ sóng với kí tự k nhỏ).

Như vậy nghiệm ở vùng $a < x < a + b$ phải được liên hệ với nghiệm (6.22) trong vùng $-b < x < 0$ bằng định lý Block:

$$\psi(a < x < a+b) = \psi(-b < x < 0).e^{ik(a+b)} \quad (6.25)$$

Lưu ý trong phương trình (6.25) này véctơ sóng với kí tự k nhỏ. Phương trình (6.25) dùng để xác định véctơ sóng k được coi là chỉ số để làm nhãn cho nghiệm.

Các hằng số A, B, C, D được chọn sao cho ψ và dψ/dx liên tục tại $x = 0$ và $x = a$, đó là các điều kiện biên thông thường của cơ lượng tử trong bài toán dẫn tới cột thế vuông.

Từ (6.20) và (6.22), cho $x = 0$ có:

$$A + B = C + D \quad (6.26)$$

và lấy dψ/dx, cho $x = 0$ được:

$$K(A - B) = Q(C - D) \quad (6.27)$$

Tại $x = a$, sử dụng (6.25) cho ψ(a) dưới rào thế trong số hạng của ψ(- b):

$$\begin{cases} Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = (Ce^{-Qb} + De^{Qb})e^{ik(a+b)} & (6.28) \\ iK(Ae^{iKa} - Be^{-iKa}) = Q(Ce^{-Qb} - De^{Qb})e^{ik(a+b)} & (6.29) \end{cases}$$

Hệ 4 phương trình từ (6.26) đến (6.29) có nghiệm chỉ trong trường hợp định thức đối với các hệ số A, B, C, D triệt tiêu, sau nhiều biến đổi có:

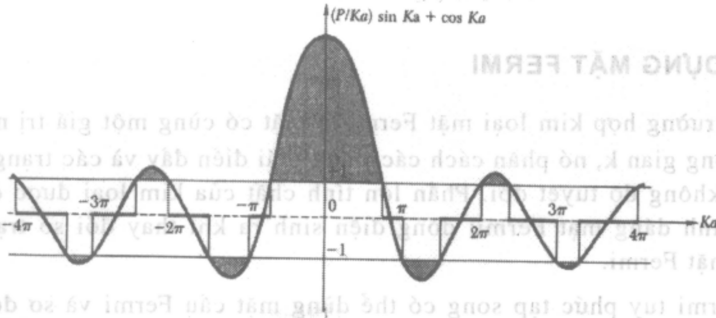
$$[(Q^2 - K^2)/2QK].\sinh(Qb)\sin Ka + \cosh(Qb)\cos Ka = \cos k(a + b) \quad (6.30)$$

Kết quả được làm đơn giản, nếu ta biểu diễn thế bằng hàm delta tuần hoàn thu được khi tiến tới giới hạn b = 0 và $U_0 = \infty$, bằng cách cho $Q^2ab/2 = p$ có giá trị giới hạn. Trong giới hạn Q >> k và Qb << 1 thì (6.30) được đơn giản đi:

$$(p/Ka)\sin Ka + \cos Ka = \cos ka \qquad (6.31)$$

(Lưu ý: Trong 5 phương trình từ (6.27) đến (6.31) với kí tự K lớn ở vế trái, còn k nhỏ ở vế phải).

Trong vùng của k mà phương trình có nghiệm như hình 6.13, với trường hợp $p = 3\pi/2$. Các giá trị tương ứng của năng lượng được trình bày tại hình 6.14. Chú ý các điểm khe năng lượng tại biên. Véctơ sóng k của hàm Block là chỉ số quan trọng, không phải k trong (6.20) mà là nó liên hệ với năng lượng ở trong (6.21).

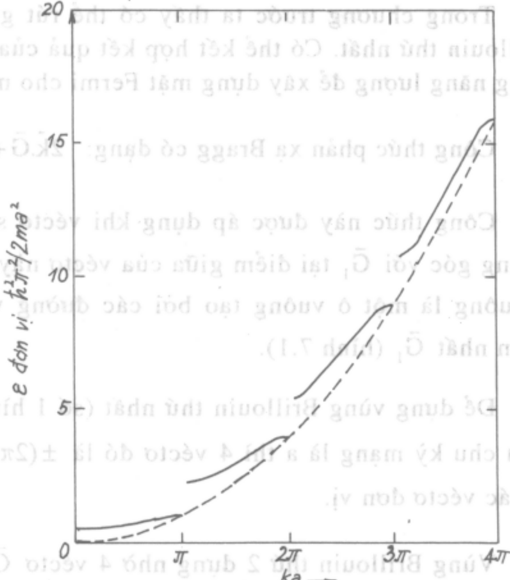


Hình 6.13. Đồ thị của hàm (p/Ka)sinka + cosKa đối với p = 3π/2.

Các giá trị cho phép của năng lượng ε đối với vùng $Ka = (2m\varepsilon/\hbar^2)^{1/2}$ mà hàm nằm trong khoảng - 1 đến + 1. Đối với các giá trị khác của năng lượng không có sóng chạy hoặc không có nghiệm giống hàm Block của phương trình sóng, do đó tạo ra các khe cấm trong phổ năng lượng. Trong đó:

$$k = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m.\varepsilon}}; \qquad p = \frac{Q^2ba}{2};$$

$$-1 \le \cos ka \le 1$$



Hình 6.14. Đồ thị năng lượng theo số sóng đối với thế Kronig-Penney với p = 3π/2. Chú ý, khe năng lượng tại ka = π, 2π, 3π, ...

Chương VII

MẶT FERMI TRONG KIM LOẠI

§1. PHÉP DỰNG MẶT FERMI

Trong trường hợp kim loại mặt Fermi là mặt có cùng một giá trị năng lượng ε_F trong không gian k, nó phân cách các trạng thái điền đầy và các trạng thái chưa điền đầy ở không độ tuyệt đối. Phần lớn tính chất của kim loại được quyết định bởi chính hình dáng mặt Fermi; dòng điện sinh ra khi thay đổi số trạng thái bị chiếm gần mặt Fermi.

Mặt Fermi tuy phức tạp song có thể dùng mặt cầu Fermi và sơ đồ vùng rút gọn để đánh giá nó một cách đơn giản hơn.

Trong chương trước ta thấy có thể rút gọn sơ đồ vùng năng lượng về miền Brillouin thứ nhất. Có thể kết hợp kết quả của mô hình khí điện tử tự do và sơ đồ vùng năng lượng để xây dựng mặt Fermi cho mạng hai chiều.

Công thức phản xạ Bragg có dạng: $2\vec{k}.\vec{G} + G^2 = 0$ suy ra $\vec{k} = \pm\frac{1}{2}\vec{G}$.

Công thức này được áp dụng khi véctơ sóng $\vec{k}$ tì đầu nhọn trên mặt phẳng vuông góc với $\vec{G}_1$ tại điểm giữa của véctơ này. Vùng Brillouin thứ nhất của mạng ô vuông là một ô vuông tạo bởi các đường vuông góc với các véctơ mạng đảo ngắn nhất $\vec{G}_1$ (hình 7.1).

Để dựng vùng Brillouin thứ nhất (số 1 hình 7.1b) cần 4 véctơ mạng đảo $\vec{G}_1$. Nếu chu kỳ mạng là a thì 4 véctơ đó là $\pm(2\pi/a)\hat{k}_x$; $\pm(2\pi/a)\hat{k}_y$, trong đó $\hat{k}_x, \hat{k}_y$ là các véctơ đơn vị.

Vùng Brillouin thứ 2 dựng nhờ 4 véctơ $\vec{G}_2 = \frac{2\pi}{a}(\pm\hat{k}_x \pm \hat{k}_y)$ tương ứng gồm 4 mảnh (số 2 trong hình 7.1b).

Vùng Brillouin thứ 3 dựng nhờ 4 véctơ tương đương

$\vec{G}_3 = \pm\frac{4\pi}{a}\hat{k}_x$, $\vec{G}_3 = \pm\frac{4\pi}{a}\hat{k}_y$

gồm 8 mảnh (số 3 trong hình 7.1b).

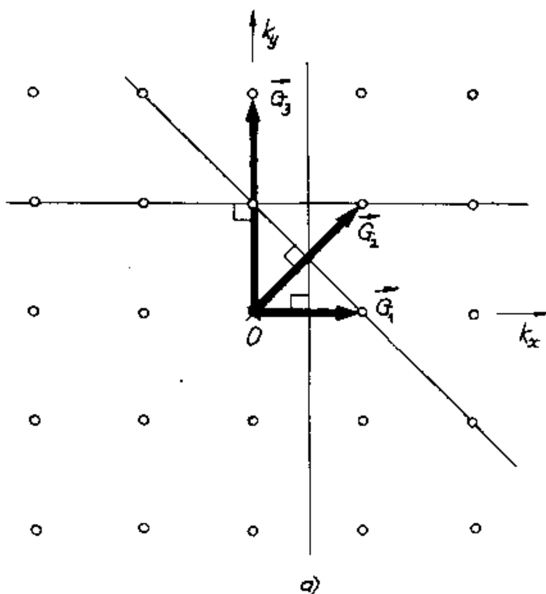
Để xác định ranh giới giữa các vùng cần phải xem xét một số véctơ mạng đảo tương đương. Ví dụ một phần của vùng 3 phải giới hạn bởi đường vuông góc với điểm giữa của 3 véctơ $\vec{G}$: $(2\pi/a)\hat{k}_x$, $(4\pi/a)\hat{k}_y$ và $(2\pi/a)(\hat{k}_x + \hat{k}_y)$. Phép dựng mặt Fermi đối với điện tử trong trường thế tuần hoàn có thể coi như điện tử gần như tự do và thực hiện các bước sau:

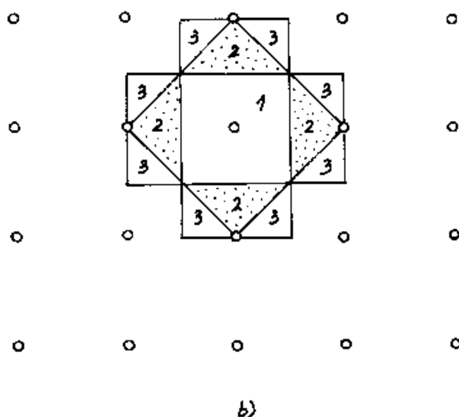
a. Dựng cầu Fermi cho các điện tử tự do với một nồng độ điện tử nhất định.

b. Đặt cầu này vào sơ đồ vùng Brillouin của tinh thể (hình 7.2).

Ta thấy các phần cầu Fermi ở mỗi vùng (vùng 2 và 3) lại gồm các mảnh cách xa nhau (hình 7.1b) không tiện lợi. Để tiện lợi ta dùng sơ đồ rút gọn: $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}.U_{\vec{k}}(\vec{r})$ thay $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{G}$.

Bây giờ các vùng Brillouin II, III cũng quay về trong hình vuông (hình 7.3).





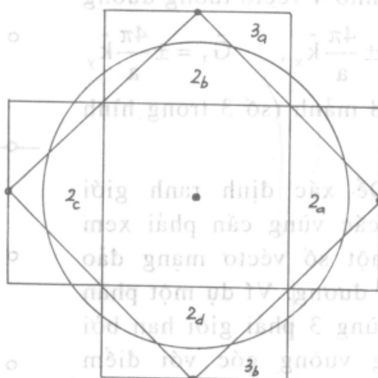
Hình 7.1. Dựng 3 vùng Brillouin (I, II, III) đối với mạng 2 chiều vuông:

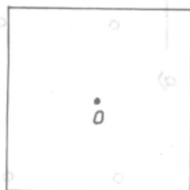
a. Các véctơ mạng nghịch $\vec{G}_1$, $\vec{G}_2$, $\vec{G}_3$ giới hạn các vùng Brillouin 1, 2, 3; b. Các vùng Brillouin 1, 2, 3.

Hình 7.2. Ghép "mặt Fermi" với ba vùng Brillouin trong mạng hai chiều:

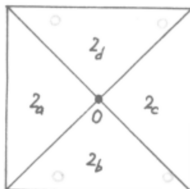
$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \text{ ; với } N = 4 \text{ điện tử, } V = a^3$$

$$\text{có: } k_F = \frac{(12\pi^2)^{1/3}}{a} \approx \frac{\sqrt[3]{4\pi}}{a} \approx 1{,}6\frac{\pi}{a}.$$

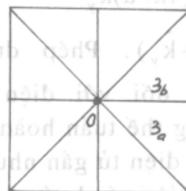




a)



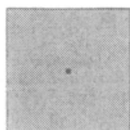
b)



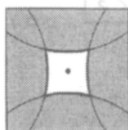
c)

Hình 7.3. Vùng Brillouin rút gọn:
a. Vùng Brillouin thứ nhất; b. Vùng Brillouin thứ hai; c. Vùng Brillouin thứ ba.

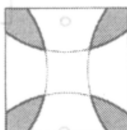
Phần mặt Fermi sẽ được ghép lại trong sơ đồ rút gọn như trên hình 7.4 sau:



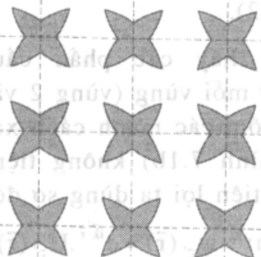
a)



b)



c)



d)

Hình 7.4. Mặt Fermi trong vùng Brillouin thứ nhất (a), thứ hai (b) và thứ ba (c). Mặt Fermi trong vùng Brillouin thứ ba với sơ đồ tuần hoàn có dạng tán đèn (d).

Nếu vẽ trên sơ đồ tuần hoàn của mặt Fermi trong vùng Brillouin thứ III ta thu được đồ thị tán đèn (hình 7.4d).

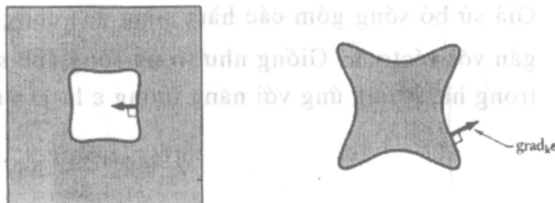
Làm cách nào đi từ mặt Fermi của điện tử tự do sang mặt Fermi của điện tử gần như tự do. Ta sẽ dùng 4 yếu tố sau để dựng mặt Fermi gần đúng:

1. Tương tác của điện tử với thế tuần hoàn của tinh thể làm xuất hiện khe năng lượng ở biên giới của vùng.

2. Mặt Fermi hầu như luôn luôn cắt vuông góc biên giới của vùng Brillouin.

3. Thế bên trong của tinh thể sẽ thể hiện ở các góc nhọn của mặt Fermi.

4. Tổng thể tích giới hạn bởi mặt Fermi chỉ phụ thuộc vào nồng độ điện tử và không phụ thuộc vào chi tiết tương tác của nó với mạng.



Hình 7.5. Hai cách điền đầy điện tử trong hai vùng năng lượng:
a. Vùng II: véc tơ sóng tăng từ ngoài vào;
b. Vùng III: véc tơ sóng tăng theo chiều ngược lại.

Ta không tính định lượng được mà chỉ xác định một cách định tính là mặt Fermi ở vùng Brillouin 2 và 3 sẽ có những thay đổi như trên hình 7.5. Ở vùng 2 năng lượng tăng theo hướng $\vec{k}$ giảm, còn ở vùng 3 theo hướng $\vec{k}$ tăng.

Cách dựng mặt Fermi theo Harisson: Harisson đưa ra cách dựng mặt Fermi như sau:

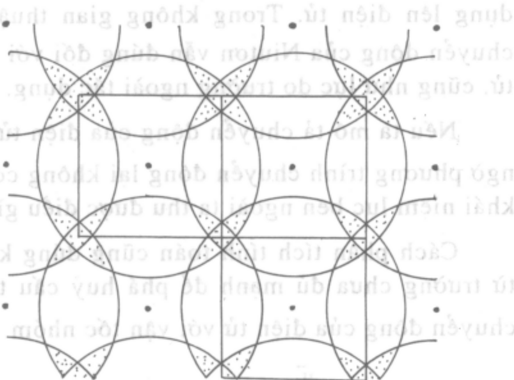
Lấy nút mạng đảo làm tâm và vẽ các mặt cầu Fermi của điện tử tự do. Những mặt cầu này sẽ giới hạn các khoảng không gian riêng. Ta xác định:

Vùng Brillouin 1: nằm trong 1 cầu.

Vùng Brillouin 2: nằm trong 2 cầu.

Vùng Brillouin 3: nằm trong 3 cầu.

Vùng Brillouin 4: nằm trong 4 cầu ... (hình 7.6).



Hình 7.6. Xác định vùng Brillouin theo Harisson cho mạng hai chiều.

§2. QUỸ ĐẠO ĐIỆN TỬ, LỖ VÀ QUỸ ĐẠO HỞ

Trước tiên ta thiết lập phương trình chuyển động của điện tử trong tinh thể, ta xét chuyển động của bó sóng trong tinh thể một chiều khi có điện trường ngoài. Giả sử bó sóng gồm các hàm sóng của cùng một vùng năng lượng với véctơ sóng gần với véctơ $\vec{k}$. Giống như trong sóng ánh sáng vận tốc nhóm $v_g = d\omega/dk$. Tần số trong hàm sóng ứng với năng lượng ε là $\omega = \varepsilon/\hbar$ nên:

$$v_g = \hbar^{-1}\frac{d\varepsilon}{dk} \text{ hay } \frac{d\varepsilon}{dk} = \hbar v_g$$

Ảnh hưởng của tinh thể lên chuyển động của điện tử thể hiện trong định luật tán sắc ε(k). Công δε thực hiện bởi trường E đối với điện tử trong thời gian δt là: $\delta\varepsilon = -eEv_g\delta t$. Số gia năng lượng δε có thể viết dưới dạng: $\delta\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dk}\delta k = \hbar v_g \delta k$.

Kết hợp hai đẳng thức trên có: $-eEv_g\delta t = \hbar v_g \delta k$ hay $\delta k = -\frac{eE}{\hbar}\delta t$ suy ra $\hbar(dk/dt) = -eE$.

Ký hiệu $\vec{F}$ là lực bên ngoài, ta có phương trình chuyển động ở dạng:

$$\hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} \qquad (7.1)$$

Đây là kết quả quan trọng vì trong tinh thể $\frac{d(\hbar\vec{k})}{dt}$ bằng lực bên ngoài tác dụng lên điện tử. Trong không gian thuận lực bằng $d(m\vec{v})/dt$. Định luật 2 về chuyển động của Niutơn vẫn đúng đối với lực do mạng tinh thể tác dụng lên điện tử, cũng như lực do trường ngoài tác dụng.

Nếu ta mô tả chuyển động của điện tử bằng thuật ngữ lực bên ngoài, thật bất ngờ phương trình chuyển động lại không có dạng đơn giản $\vec{F} = m\vec{a}$, cũng có thể từ khái niệm lực bên ngoài ta thu được điều gì đó cần thiết.

Cách phân tích tính toán cũng đúng khi có lực Lorentz trong từ trường. Khi từ trường chưa đủ mạnh để phá huỷ cấu trúc vùng năng lượng thì phương trình chuyển động của điện tử với vận tốc nhóm $\vec{v}$ trong từ trường một chiều $\vec{B}$:

$$\hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{c}\vec{v}\times\vec{B} \text{ (trong hệ CGS) với c là vận tốc ánh sáng} \qquad (7.2)$$

$$\hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{v}\times\vec{B} \text{ (hệ SI)}$$

trong đó vế phải là lực Lorentz tác động lên điện tử.

Thay $v_g = \hbar^{-1}\dfrac{d\varepsilon}{dk}$ hay $\bar{v} = \hbar^{-1}\text{grad}_{\bar{k}}\varepsilon = \hbar^{-1}\nabla_{\bar{k}}\varepsilon$ ta có:

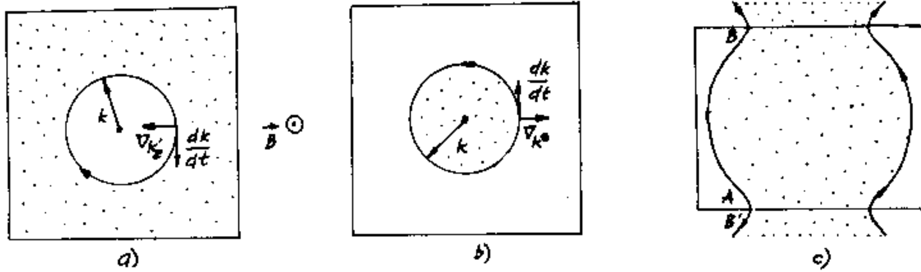
$$\frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2 c}\nabla_{\bar{k}}\varepsilon \times \vec{B} \quad \text{(CGS) hay} \quad \frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2}\nabla_{\bar{k}}\varepsilon \times \vec{B} \quad \text{(SI)} \qquad (7.3)$$

Ở đây cả 2 vế của phương trình đều viết trong không gian k. Từ phương trình (7.3) trên ta thấy:

• Điện tử chuyển động dưới tác dụng của từ trường trong không gian k, phương chuyển động của nó vuông góc với phương gradien của năng lượng ε nghĩa là điện tử chuyển động theo mặt đẳng năng (mặt cùng giá trị năng lượng).

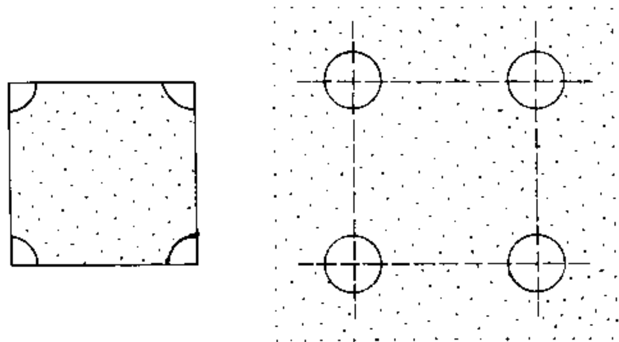
• Hình chiếu k_B của véctơ $\bar{k}$ lên phương của véctơ $\vec{B}$ có giá trị tuỳ ý, nhưng nó bảo toàn đại lượng của mình khi chuyển động.

• Chuyển động trong không gian k xảy ra trên mặt vuông góc với phương $\vec{B}$ và quỹ đạo của điện tử xác định bởi vết cắt của mặt này với mặt đẳng năng.



Hình 7.7. Quỹ đạo lỗ (a), điện tử (b) và quỹ đạo hở (c).

Các quỹ đạo kín (hình 7.7a, b) có 2 chiều ngược nhau; các hạt có điện tích ngược dấu nên quay theo 2 chiều ngược nhau. Một quỹ đạo đặc trưng cho điện tử gọi là quỹ đạo điện tử (hình 7.7b), còn quỹ đạo kia là quỹ đạo lỗ (hình 7.7a). Như vậy lỗ có điện tích dương. Lỗ là nguyên nhân hằng số Hall dương.



Hình 7.8. Cách dựng quỹ đạo lỗ trong mạng vuông hai chiều:
a. Vùng các trạng thái trống tại các góc của sơ đồ vùng rút gọn; b. Trong sơ đồ tuần hoàn các phần khác nhau của mặt Fermi gắn với nhau. Mỗi một vòng tròn trắng tạo ra quỹ đạo lỗ. Các vòng tròn hoàn toàn tương đương nhau, mật độ trạng thái giống nhau.

Quỹ đạo hở (hình 7.7c): sau khi hạt đạt tới điểm A trên biên giới vùng điện tử nhảy sang điểm B đối diện.

Điểm B tương đương với B' vì khoảng cách BB' bằng giá trị véctơ mạng đảo. Quỹ đạo hở đóng vai trò quan trọng trong hiện tượng từ điện trở (xem mục 12.2 chương 5).

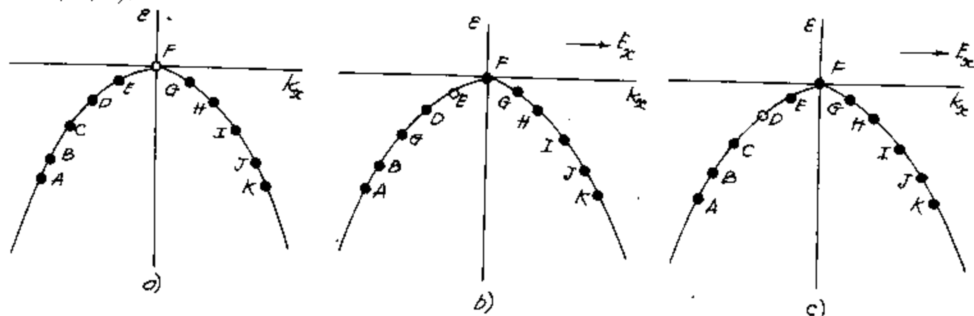
Các trạng thái trống ở gần đỉnh của vùng, các phần còn lại được điền đầy dẫn tới việc xuất hiện các quỹ đạo đặc trưng cho lỗ (hình 7.8a).

Quỹ đạo này không nhất thiết phải tròn, nó chỉ tròn trong trường hợp mạng có đối xứng bậc 4.

§3. LỖ

Sự xuất hiện khái niệm về lỗ là một điểm đặc biệt lý thú của lý thuyết vùng năng lượng của chất rắn. Nó rất quan trọng vì hoạt động của các transistor liên quan trực tiếp tới việc cùng tồn tại của điện tử và lỗ trong tinh thể bán dẫn.

Các trạng thái trống (không bị điện tử chiếm) trong vùng cho phép được gọi là các trạng thái lỗ. Thông thường là một trạng thái trống ở đỉnh của vùng năng lượng trong tinh thể bán dẫn. Cũng có thể số trạng thái trống nhiều hơn số trạng thái đã điền đầy. Các quỹ đạo còn phụ thuộc vào chiều của từ trường. Thực nghiệm về cộng hưởng Cyclotron cho thấy lỗ và điện tử chuyển động ngược chiều nhau, và do vậy 2 loại hạt này có điện tích trái dấu. Ngoài ra còn xác định được: ở một chiều phân cực vùng sóng điện từ bị hấp thụ bởi các điện tử, còn ở chiều kia bởi các lỗ. Bây giờ ta khảo sát chuyển động của lỗ trong điện trường ngoài (hình 7.9a, b, c).



Hình 7.9. Chuyển động của lỗ.

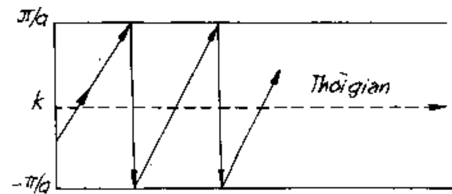
Lúc ban đầu tất cả các trạng thái của vùng đều bị điền đầy trừ một trạng thái F trên đỉnh (hình 7.9a). Sau đó cho một điện trường E_x tác dụng về hướng dương của trục x. Phương trình chuyển động của điện tử trong điện trường $\hbar\frac{dk_x}{dt} = -eE_x$ cho thấy thành phần x của véctơ sóng các điện tử cùng một lúc thay đổi giá trị k_x của chúng.

Nếu gia số là âm thì trên hình vẽ tiếp theo sẽ thấy trạng thái trống sang vị trí E và tiếp nữa đến vị trí D, C ... Điều đó nghĩa là khi một điện tử dịch chuyển thì lỗ sẽ dịch chuyển về phía - k_x (hình 7.9b, c).

Trong vùng năng lượng đã điền đầy tổng các véctơ sóng của các điện tử bằng 0: $\sum \vec{k} = 0$. Kết quả này là do lấy tổng theo hình học, mà vùng Brillouin lại đối xứng; tính bất biến đối với mỗi loại mạng cơ sở khi chịu tác động của toán tử đảo $\vec{r} \to -\vec{r}$. Như vậy vùng Brillouin đối xứng và số lượng véctơ $\vec{k}$ và - $\vec{k}$ bằng nhau.

Ngay trong vùng năng lượng đã điền đầy mỗi điện tử thay đổi giá trị $\vec{k}$ của nó với vận tốc xác định theo phương trình: $\hbar \dfrac{d\vec{k}}{dt} = \dot{F}$.

Ta có thể thấy trong chuyển động của các điện tử bằng sơ đồ vùng tuần hoàn với việc nó luôn hướng tới giá trị k lớn hơn trong một vùng năng lượng. Trên hình 7.10 cho thấy các điện tử đạt đến biên vùng nhưng không bị biên ngăn mà nó nhảy sang biên đối diện và lại bắt đầu "cuộc sống mới".



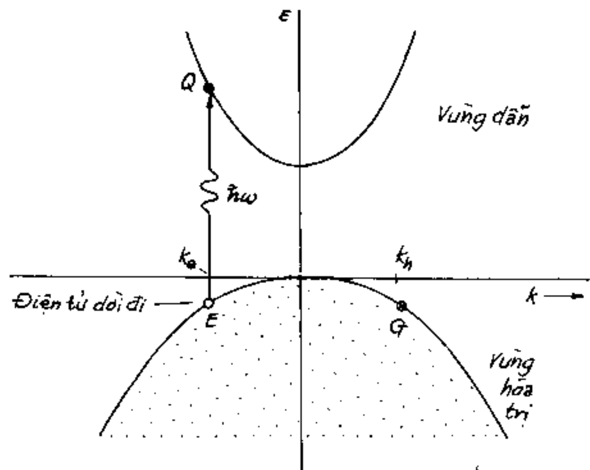
Hình 7.10. Chuyển động của điện tử trong sơ đồ vùng tuần hoàn.

Nếu vùng điền đầy gần hết chỉ có một trạng thái còn trống. Ví dụ điểm E (hình 7.9b), ta nói trạng thái E là lỗ. Như vậy tính chất vật lý của lỗ xuất phát từ việc điền đầy các điện tử vào các trạng thái còn lại. Đây là chìa khoá cơ bản để hiểu về lỗ.

Trước tiên ta dùng sự khẳng định này để đưa ra véctơ sóng của lỗ. Nếu điện tử rời khỏi trạng thái đặc trưng bởi véctơ sóng $\vec{k}_e$ thì tổng véctơ của cả hệ bằng - $\vec{k}_e$. Do đó có thể ký hiệu véctơ sóng của lỗ là: $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$.

Thật là lý thú và ngạc nhiên khi điện tử rời trạng thái $\vec{k}_e$ tại điểm E và tạo ra trạng thái trống chính tại E, thế nhưng véctơ sóng của lỗ là - $\vec{k}_e$ tức là tại điểm G (đối xứng với E) còn lỗ vẫn ở E.

Quy tắc lấy - $\vec{k}_e$ thể hiện trong quá trình hấp thụ photon năng lượng $\hbar\omega$. Sau khi hấp thụ photon điện tử rời khỏi trạng thái E trong vùng hoá trị điền đầy vào vùng dẫn tại trạng thái Q (hình 7.11).



Hình 7.11. Điện tử nhảy lên vùng trên (điểm Q). Lỗ hình thành tại vùng dưới (điểm E). Véctơ sóng $\vec{k}_h$ của lỗ lại tương ứng với vị trí G.

Véctơ tổng của vùng hoá trị sau khi hấp thụ photon là - $\vec{k}_e$, véctơ này cần phải gán cho lỗ nếu coi vùng hoá trị bị lỗ chiếm. Do vậy $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$. Véctơ sóng của lỗ cũng giống như véctơ sóng của điện tử tại G. Để tổng véctơ sóng của cả 2 vùng không thay đổi sau khi hấp thụ photon $\vec{k}_e + \vec{k}_h = 0$ và tạo ra một cặp điện tử - lỗ. Ở đây coi véc tơ sóng của photon là nhỏ.

Phương trình chuyển động của điện tử trong tinh thể có dạng: $\hbar\dfrac{d\vec{k}_e}{dt} = \vec{F}_e$ trong đó $\vec{F}_e$ là lực tác dụng lên điện tử, vì $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$ nên ta có: $\hbar\dfrac{d\vec{k}_h}{dt} = -\hbar\dfrac{d\vec{k}_e}{dt} = -\vec{F}_e$, do đó: $\hbar\dfrac{d\vec{k}_h}{dt} = e(\vec{E} + \dfrac{1}{c}\vec{v}_e \times \vec{B})$ (CGS)

$$\hbar\frac{d\vec{k}_h}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B}) \qquad \text{(SI)} \qquad (7.4)$$

Đây là phương trình chuyển động của điện tích dương trong điện trường và cả trong từ trường khi vận tốc $\vec{v}_h = \vec{v}_e$.

Dịch chuyển của trạng thái theo tuần tự E → D → C giống như nó mang điện tích dương, nhưng trên thực tế lại do điện tử mang điện tích âm, nên ứng với dịch chuyển G → H → I (tính theo k).

$\vec{v}_e$ là vận tốc của điện tử vắng mặt. Vận tốc $\vec{v}_h$ của lỗ có thể hiểu như sau: một điện tử rời khỏi trạng thái E (hình 7.9) thì tạo ra dòng điện $\vec{j}$ do tải điện tích trong vùng. Đó là chuyển động thực của điện tử cặp với lỗ ở trạng thái G: $\vec{j} = -e\vec{v}(G) = e[-\vec{v}(G)]$, dòng này có thể hiểu là dòng do điện tích dương e với vận tốc - $\vec{v}$(G). Vì vận tốc - $\vec{v}$(G) bằng vận tốc $\vec{v}$(E) ở trạng thái E, nghĩa là ở trạng thái mà từ đó điện tử chuyển đi, dòng này có thể là: $\vec{j} = e\vec{v}(E)$.

Vậy ta có $\vec{v}$(E) = - $\vec{v}$(G) vì đạo hàm dε/dk ngược dấu nhau tại E và G. Có thể mô tả dòng điện bằng cách viết thêm cho lỗ một điện tích dương và một vận tốc bằng vận tốc của điện tử đã gây ra trạng thái trống.

Giả sử điện tử rời trạng thái được đặc trưng bởi véctơ sóng $\vec{k}_e$, nếu $\vec{v}_e$ là vận tốc của điện tử ở trạng thái $\vec{k}_e$ thì: $\vec{v}_h = \vec{v}_e = \hbar^{-1}\nabla\varepsilon(\vec{k}_e)$, trong đó $\varepsilon(\vec{k}_e)$ là năng lượng của điện tử ở trạng thái $\vec{k}_e$.

Để tiện lợi ta cho mức năng lượng điền đầy cao nhất bằng 0. Lúc đó $\varepsilon(\vec{k}_e)$ sẽ có giá trị âm ở tất cả các điểm còn lại trong vùng. Lỗ sinh ra khi điện tử rời trạng thái $\vec{k}_e$, sẽ có năng lượng dương ε_h:

$$\varepsilon_h = -\varepsilon(\vec{k}_e) \qquad (7.5)$$

Nếu vùng năng lượng đối xứng thì $\varepsilon(k) = \varepsilon(-k)$, có thể coi ε_h như $\varepsilon_h(k_h)$, nhưng $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$ nên:

$$\varepsilon_h(\vec{k}_h) = -\varepsilon_e(\vec{k}_e) \quad (7.6)$$

Năng lượng của lỗ có dấu ngược với năng lượng của điện tử đã rời khỏi trạng thái tương ứng. Quá trình đẩy điện tử từ mức thấp lên mức cao đòi hỏi năng lượng cao. Trong trường hợp vùng đối xứng: $\vec{v}_h = \hbar^{-1}\nabla_{\vec{k}_h}\varepsilon_h(\vec{k}_h)$.

Phương trình chuyển động của lỗ:

$$\hbar\frac{d\vec{k}_h}{dt} = e(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}_h \times \vec{B}) = \vec{F}_h \qquad \text{(CGS)}$$

$$\hbar\frac{d\vec{k}_h}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v}_h \times \vec{B}) = \vec{F}_h \qquad \text{(SI)} \quad (7.7)$$

trong đó $\vec{v}_h = \vec{v}_e = \hbar^{-1}\nabla_{\vec{k}}\varepsilon(\vec{k}_e)$. Phương trình trên là phương trình chuyển động của hạt tải dương, nó giải thích được sự tồn tại hằng số Hall dương đối với lỗ hay bán dẫn loại p, hằng số Hall âm đối với điện tử hay bán dẫn loại n.

Khối lượng hiệu dụng của lỗ là âm, nghĩa là dấu của nó ngược với dấu của khối lượng điện tử khi điện tử này rời khỏi trạng thái sinh ra lỗ trên.

Khối lượng hiệu dụng của điện tử ở trạng thái $\vec{k}_e$, vận tốc $\vec{v}_e$ được xác định bởi phương trình chuyển động: $m_e(d\vec{v}_e/dt) = -e\vec{E}$.

Khối lượng hiệu dụng của lỗ được xác định bởi phương trình cũng dạng như trên nhưng với điện tích dương, nghĩa là: $m_h(d\vec{v}_h/dt) = e\vec{E}$, vì $\vec{v}_e = \vec{v}_h$ do vậy:

$$\frac{d\vec{v}_e}{dt} = \frac{d\vec{v}_h}{dt} \quad \text{suy ra} \quad m_h = -m_e \quad (7.8)$$

§4. KHỐI LƯỢNG HIỆU DỤNG CỦA ĐIỆN TỬ TRONG TINH THỂ

4.1. Định nghĩa khối lượng hiệu dụng

Trong chương trước ta nhận được công thức (6.19) tính mức năng lượng gần đúng của điện tử ở gần biên vùng Brillouin thứ nhất, có thể viết:

$$\varepsilon(\delta) = \varepsilon_1(\pm) + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m}\left(1 \pm \frac{2\lambda_1}{U_1}\right) \quad \text{hay} \quad \varepsilon(\delta) = \varepsilon_1(\pm) + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m^*}$$

trong đó δ là giá trị véctơ sóng được tính từ biên của vùng (xem hình 6.9a), còn:

$$m^* = \frac{m}{1 \pm (2\lambda_1 / U_1)}; \qquad \lambda_t = \hbar^2 (\frac{1}{2} G_t)^2 / 2m$$

Từ công thức tính ε(δ) suy ra điện tử hoạt động trong tinh thể theo cách là khối lượng m^* của nó khác với khối lượng m của điện tử tự do:

- Trong tinh thể khối lượng hiệu dụng của hạt dẫn m^* có thể lớn hơn hoặc nhỏ hơn m.
- Khối lượng hiệu dụng có thể là đại lượng dương, thậm chí là âm.
- Thực tế cho thấy $m^* < 0{,}01m$. Tinh thể với khối lượng hiệu dụng của điện tử $m^* < m$ không bị mất mát khối lượng và định luật II của Niutơn không bị vi phạm đối với toàn tinh thể.

Điểm chủ chốt ở đây là điện tử nằm trong trường thế tuần hoàn, khi có tác dụng của từ trường hoặc điện trường nó bị gia tốc so với mạng và như vậy nó có một khối lượng hiệu dụng nào đó như ta đã nói trên.

Trong công thức trên U_1 được chọn sao cho $U(x) = 2U_1 \cos G_1 x$. Ta coi U_1 là giá trị âm, cho x = 0 thì U_1 mô tả tương tác hút. Giá trị U_1 nhỏ làm khối lượng hiệu dụng gần khe năng lượng nhỏ.

Để có công thức tính m^* ta lấy đạo hàm theo thời gian 2 vế của $v_g = \hbar^{-1} \frac{d\varepsilon}{dk}$:

$$\frac{dv_g}{dt} = \hbar^{-1} \frac{d^2\varepsilon}{dkdt} = \hbar^{-1} \left(\frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \right)$$

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} \quad \text{hay} \quad \frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}$$

Suy ra $\frac{dv_g}{dt} = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \right) F$ hay $F = \frac{\hbar^2}{d^2\varepsilon / dk^2} \frac{dv_g}{dt}$.

Nếu $\hbar^2 / (d^2\varepsilon / dk^2)$ mô tả khối lượng thì ta có định luật II Niutơn. Do vậy có thể định nghĩa khối lượng hiệu dụng theo công thức:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2\varepsilon / dk^2} \qquad (7.9)$$

Nếu năng lượng là hàm bậc 2 của k thì ta có thể viết: $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$.

Có thể viết khối lượng hiệu dụng dị hướng như sau:

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\varepsilon_k}{dk_\mu dk_\nu}; \qquad \frac{dv_\mu}{dt} = \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\mu\nu} F_\nu \qquad (7.10)$$

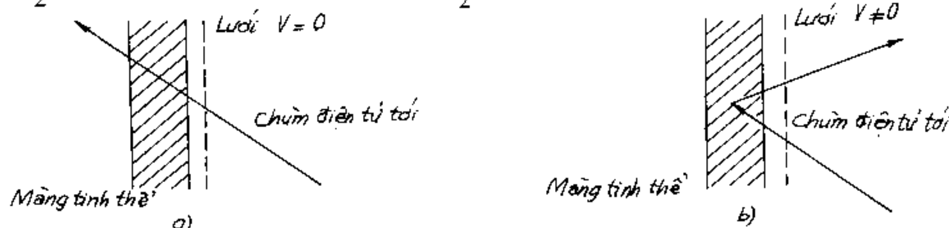
trong đó μ, ν là các chỉ số, đối với hệ Đề các đó là x, y, z.

4.2. Ý nghĩa vật lý của khối lượng hiệu dụng

Có một câu hỏi được đặt ra là tại sao trong tinh thể, khi có tác dụng của trường bên ngoài, điện tử thể hiện sự phản kháng bằng cách như là nó có khối lượng m^*?

Xét hiện tượng nhiễu xạ Bragg các sóng điện tử bởi mặt mạng tinh thể. Trong trường hợp liên kết yếu ta có cấu trúc vùng năng lượng như trong hình 6.6. Từ hình vẽ này cho thấy gần đáy vùng I trạng thái của điện tử được mô tả tương đối chính xác bằng hàm sóng gồm sóng phẳng tới ~ exp(ikx) với động lượng $\hbar\vec{k}$ và thành phần $\exp[i(k - G_1)x]$ với động lượng $\hbar(\vec{k} - \vec{G}_1)$ nhỏ và chỉ tăng chậm khi $\vec{k}$ tăng. Trong vùng các giá trị $\vec{k}$ này có $m^* \approx m$.

Sự tăng thành phần phản xạ $\exp[i(k - G_1)x]$ khi $\vec{k}$ tăng đặc trưng cho sự truyền động lượng từ mạng sang cho điện tử. Ở gần biên giới thành phần phản xạ tương đối lớn và ở chính biên giới nó bằng biên độ của sóng phẳng exp(ikx), còn hàm sóng riêng mô tả sóng đứng hơn là sóng phẳng. Thành phần động lượng $\hbar(-\frac{1}{2}\vec{G}_1)$ bị triệt tiêu bởi thành phần $\hbar(\frac{1}{2}\vec{G}_1)$.



Hình 7.12. a. Khi chùm điện tử tới có năng lượng gần với điều kiện Bragg và V = 0 chùm đi qua màng tinh thể; b. Khi lưới có một thế nào đó thì diễn ra phản xạ Bragg, điều kiện Bragg được thoả mãn. Qua đây thấy sự thay đổi một chút về năng lượng của chùm điện tử dẫn đến thay đổi đáng kể của động lượng, điều này ứng với khối lượng hiệu dụng nhỏ.

Khối lượng hiệu dụng âm, khi chuyển từ trạng thái $\vec{k}$ sang trạng thái $\vec{k} + \Delta\vec{k}$, động lượng truyền từ mạng sang điện tử đổi dấu và có giá trị lớn hơn lực do trường ngoài tác dụng lên điện tử. Mặc dù $\vec{k}$ tăng thêm $\Delta\vec{k}$ là do điện trường bên ngoài nhưng do phản xạ Bragg nên động lượng tổng cộng của điện tử bị giảm. Nếu như vậy thì có thể coi khối lượng hiệu dụng của điện tử là âm.

Khi ở vùng II và xa dần biên thì biên độ $\exp[i(k - G_1)x]$ giảm và m^* trở thành đại lượng dương nhỏ, ở đây vận tốc của điện tử tăng và cùng với một động lượng, vận tốc của nó lại lớn hơn là so với vận tốc của điện tử tự do. Hiệu hai vận tốc đó là do mạng lấy đi khi biên độ $\exp[i(k - G_1)x]$ giảm.

Để thấy rõ tác động của trường thế mạng lên điện tử ta lấy một hình ảnh tương tự khi bắn điện tử xuyên qua một màng mỏng (hình 7.12). Trong thí nghiệm

này khối lượng hiệu dụng có thể là âm hoặc dương, điều này phụ thuộc vào giá trị ban đầu của năng lượng nhỏ hơn hay lớn hơn năng lượng phản xạ Bragg. Còn tinh thể phản xạ điện tử và tham gia truyền năng lượng như mô hình cổ điển.

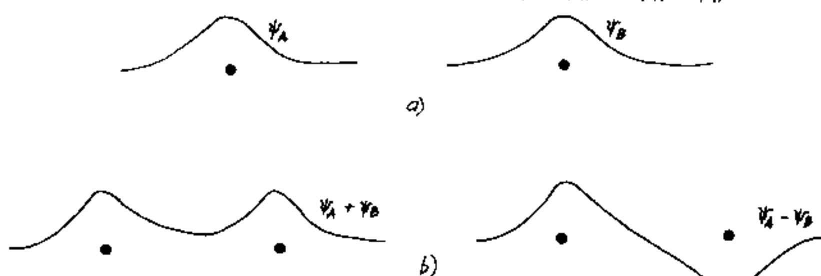
Nếu năng lượng chỉ phụ thuộc chủ yếu vào $\vec{k}$ thì khối lượng hiệu dụng có thể rất lớn, nghĩa là $m^*/m >> 1$ vì đạo hàm bậc hai $d^2\varepsilon/dk^2$ rất nhỏ.

§5. CÁC PHÉP TÍNH VÙNG NĂNG LƯỢNG

Có nhiều cách tính giá trị ε_k, dưới đây sẽ giới thiệu một số phương pháp đơn giản.

5.1. Phương pháp liên kết chặt đối với vùng năng lượng

Giả sử tinh thể gồm 2 nguyên tử, các điện tử có liên kết chặt với gốc ion (hình 7.13). Lấy hai hàm sóng riêng biệt của 2 nguyên tử A và B. Hàm sóng của điện tử trong tinh thể đó xây dựng theo tổ hợp $\psi_A + \psi_B$ và $\psi_A - \psi_B$.



Hình 7.13. Hàm sóng của điện tử đối với 2 nguyên tử hydro:
a. Trong hai nguyên tử riêng biệt; b. Tổ hợp $\psi_A + \psi_B$; c - Tổ hợp $\psi_A - \psi_B$.

Hàm sóng theo Block:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_i C_{kj}\varphi(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

trong đó $\varphi(\vec{r})$ là trạng thái cơ bản của điện tử chuyển động trong trường $U(\vec{r})$ của nguyên tử rời rạc. Đối với N nguyên tử với cấu trúc tuần hoàn:

$$\psi_k(\vec{r}) = N^{1/2}\sum_j \exp(i\vec{k}\vec{r}_j).\varphi(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

Tác động toán tử Hamilton lên ta được:

$$<k|H|k> = \varepsilon_k; \quad \varepsilon_k = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \qquad (7.11)$$

(7.11) tính cho 8 nguyên tử gần nhất trong cấu trúc lập phương đơn giản.

Với cấu trúc lập phương tâm khối, tính cho 8 nguyên tử gần nhau nhất có:

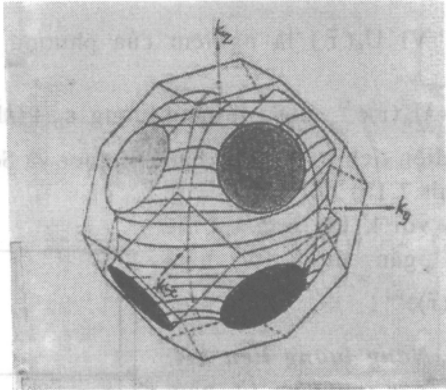
$$\varepsilon_k = -\alpha - 8\gamma\cos\frac{1}{2}k_x a.\cos\frac{1}{2}k_y a.\cos\frac{1}{2}k_z a \qquad (7.12)$$

trong đó: $\begin{cases}\alpha = -\int dV\varphi^*(\vec{r})H\varphi(\vec{r}) \\ \gamma = -\int dV\varphi^*(\vec{r}-\vec{\rho})H\varphi(\vec{r})\end{cases}$

Với 12 nguyên tử gần nhất cấu trúc LPTM có:

$$\varepsilon_k = -\alpha - 4\gamma(\cos\frac{k_y a}{2}.\cos\frac{k_z a}{2} + \cos\frac{k_z a}{2}.\cos\frac{k_x a}{2} + \cos\frac{k_x a}{2}.\cos\frac{k_y a}{2}) \quad (7.13)$$

Từ các công thức ε_k (7.11) ÷ (7.13) có thể vẽ được các mặt đẳng năng và nội suy ra mặt đẳng năng trong các loại mạng. Trên hình 7.14 cho thấy mặt đẳng năng trong cấu trúc LPTK theo (7.12).



Hình 7.14. Mặt đẳng năng trong cấu trúc LPTK tính cho trường hợp 8 nguyên tử gần nhất. Mặt có dạng: $\varepsilon = -\alpha + 2|\gamma|$.

5.2. Hàm sóng ở véctơ sóng bằng không - phương pháp Wigner-Seitz

Không có mâu thuẫn giữa yếu tố phức tạp của dạng hàm sóng điện tử trong nguyên tử tự do và trong tinh thể nhiều nguyên tử. Cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể cho thấy những lợi ích rõ ràng. Đây là mô hình phức tạp hơn nhiều mô hình điện tử gần như tự do. Đối với phần lớn vùng năng lượng sự phụ thuộc năng lượng vào véctơ sóng có thể thu được bằng chính phương pháp điện tử tự do. Thế nhưng nói chung hàm sóng có thể không giống sóng phẳng. Ta có thể xây dựng được hàm sóng cũng như năng lượng với giả thiết là cho điện tích tập trung tại các gốc ion dương, gần giống như trong nguyên tử riêng biệt.

Hàm Block: $\psi_k(\vec{r}) = \sum_G C(k-G)e^{i(k-G)\vec{r}} = U_k(\vec{r})e^{ikr}$ là nghiệm của phương trình sóng: $\left[\frac{1}{2m}\hat{P}^2 + U(\vec{r})\right]e^{i\vec{k}\vec{r}}U_k(\vec{r}) = \varepsilon_k e^{i\vec{k}\vec{r}}U_k(\vec{r})$. Vì động lượng p là toán tử vi phân: $\hat{p} = -i\hbar\,\mathrm{grad}_r$. Ta có đạo hàm của tích:

$$\hat{p}e^{i\vec{k}\vec{r}}U_k(\vec{r}) = \hbar k e^{i\vec{k}\vec{r}}U_k(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\vec{r}}\hat{p}U_k(\vec{r})$$

$$\hat{p}^2 e^{i\vec{k}\vec{r}}U_k(\vec{r}) = (\hbar\vec{k})^2 e^{i\vec{k}\vec{r}}U_k(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\vec{r}}U_k(\vec{r})(2\hbar\vec{k}\hat{p}) + e^{i\vec{k}\vec{r}}\hat{p}^2U_k(\vec{r})$$

Do vậy phương trình sóng có dạng:

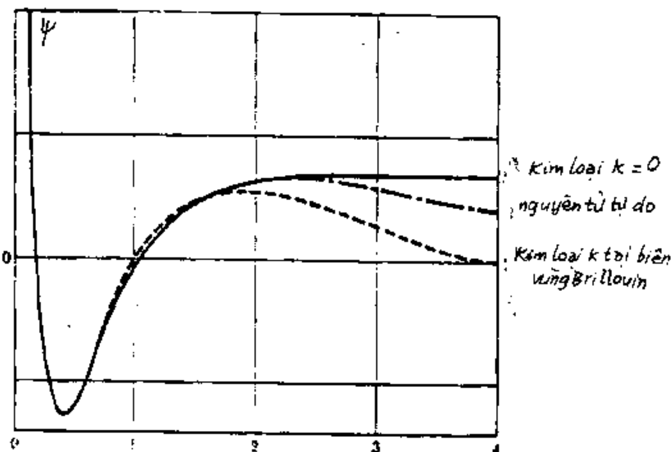
$$\left(\frac{1}{2m}(\hat{p}+\hbar\vec{k})^2 + U(\vec{r})\right)U_k(\vec{r}) = \varepsilon_k U_k(\vec{r}) \quad (7.14)$$

Khi k = 0 ta có $\psi_0 = U_0(\vec{r})$, trong đó hàm $U_0(\vec{r})$ có tính tuần hoàn của mạng và gần ion thì giống với hàm sóng của điện tử trong nguyên tử tự do.

Thông thường nghiệm khi k = 0 dễ tìm hơn là trường hợp k bất kỳ. Nghiệm $U_0(\vec{r})$ được dùng để dựng hàm gần đúng: $\psi = U_0(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$.

Hàm này có dạng hàm Block nhưng không phải là nghiệm chính xác của phương trình sóng (7.14) vì ta bỏ đi sự phụ thuộc U vào k. Trong trường hợp này gần đúng bậc không của năng lượng sẽ là phụ thuộc vào k dạng: $(\hbar\vec{k})^2/2m$, đúng như đối với hàm sóng phẳng thậm chí nếu $U_0(\vec{r})$ có biến đổi mạnh.

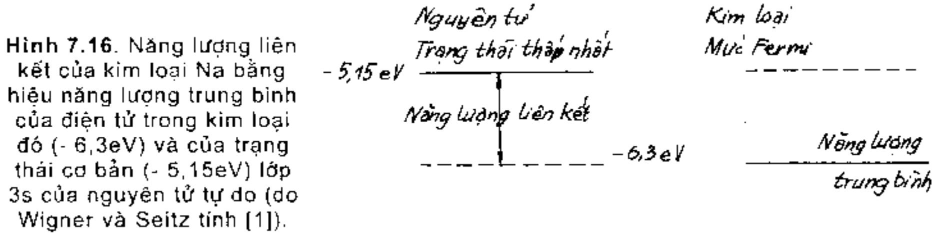
Vì $U_0(\vec{r})$ là nghiệm của phương trình: $\left[\frac{1}{2m}p^2 + U(\vec{r})\right]U_0(\vec{r}) = \varepsilon_0 U_0(\vec{r})$ mà $\psi = U_0(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$ ứng với năng lượng $\varepsilon_0 + (\hbar\vec{k})^2/2m$, hàm $U_0(\vec{r})$ sẽ cho mô tả sự phân bố điện tích trong ô cơ bản. Wigner và Seitz đã tính hàm $U_0(\vec{r})$ cho kim loại kiềm (hình 7.15) đối với k = 0. Đối với k lớn hơn có thể làm gần đúng từ hàm $U_0(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$.



Hình 7.15. Hàm sóng xuyên tâm đối với quĩ đạo 3s của nguyên tử natri tự do với điều kiện biên dψ/dr = 0. Hàm sóng $\psi = U_0(\vec{r})$ khi k = 0 đối với kim loại Na mức thấp nhất không đổi ở 90% thể tích nguyên tử, ψ(r) → 0 khi r → ∞ [1].

Năng lượng liên kết: Khi các nguyên tử nằm trong tinh thể thì tổng năng lượng của tinh thể phải nhỏ hơn tổng năng lượng của từng ấy nguyên tử riêng biệt. Phần giảm năng lượng đó chính bằng năng lượng liên kết trong tinh thể. Đối với nguyên tử tự do điều kiện biên của phương trình Schrödinger là ψ(r) → 0 khi r → ∞. Hàm sóng trong ô Wigner - Seitz được tính khi sử dụng điều kiện biên của Wigner - Seitz $\left.\frac{\partial\psi}{\partial r}\right|_{r_0} = 0$. Trong đó r_0 là bán kính của cầu có thể tích bằng thể tích ô nguyên thuỷ. r_0 bằng 3,95 bán kính Bohr hay 2,08Å. Các trạng thái khác được điền đầy trong vùng dẫn của kim loại Na viết gần đúng bằng hàm Block:

$$\psi_k = e^{ikr}U_n(\vec{r}); \quad \varepsilon_k = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad (7.15)$$



Hình 7.16. Năng lượng liên kết của kim loại Na bằng hiệu năng lượng trung bình của điện tử trong kim loại đó (- 6,3eV) và của trạng thái cơ bản (- 5,15eV) lớp 3s của nguyên tử tự do (do Wigner và Seitz tính [1]).

Kết quả tính của Wigner và Seitz như sau:

- Năng lượng Fermi: $\varepsilon_F = 3{,}1$ eV.
- Động năng trung bình của điện tử bằng $0{,}6\varepsilon_F = 1{,}9$ eV;
- Vì $\varepsilon_0 = -8{,}2$ eV tại k = 0, nên năng lượng trung bình của điện tử:

$< \varepsilon > = -8{,}2 \text{ eV} + 1{,}9 \text{ eV} = -6{,}3 \text{ eV}$

5.3. Phương pháp giả thế

Hàm sóng của điện tử dẫn biến thiên đều giữa các ion nhưng nó trở nên phức tạp ở nút mạng chứa ion, thế nhưng thể tích giữa các ion lớn hơn so với thể tích các ion chiếm.

Trong phần thể tích giữa các ion thế năng của điện tử dẫn nhỏ, đó là thế Coulomb của các ion dương giảm do hiệu ứng màn chắn tĩnh điện của các điện tử dẫn khác.

Ở vùng ngoài hàm sóng giống như sóng phẳng, ở đây không có ảnh hưởng của những thay đổi mạnh về thế ở gần các hạt nhân nguyên tử, và cả sự ảnh hưởng của việc đòi hỏi về tính trực giao ($\int \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})dx^3 = 0$) của các hàm sóng của điện tử trong chính các ion của nó.

Có các nút của hàm sóng ở vùng gần gốc ion liên quan đến đòi hỏi về tính trực giao, ví dụ hàm sóng vùng 3s của Na có 3 nút, do vậy không thể trực giao với các hàm sóng 1s, 2s của điện tử của gốc ion, còn hàm vùng 4s của Kali có 3 nút.

Nếu các hàm sóng của các điện tử dẫn ở vùng ngoài có thể coi gần đúng là có dạng sóng phẳng thì sự phụ thuộc năng lượng vào véctơ sóng phải gần có dạng như đối với điện tử tự do: $\varepsilon_k = \hbar k^2 / 2m$. Một vài tác động lên điện tử từ phía thế ở vùng ngoài có thể hiểu là sự kích thích trộn mạnh các sóng với các thành phần $\vec{k}$ và $\vec{k} + \vec{G}$ gần biên giới vùng Brillouin.

Còn việc hàm sóng không giống sóng phẳng tại gốc ion có thế lớn sẽ không có ảnh hưởng tới sự phụ thuộc trên của vùng năng lượng, vì khi tác dụng toán tử

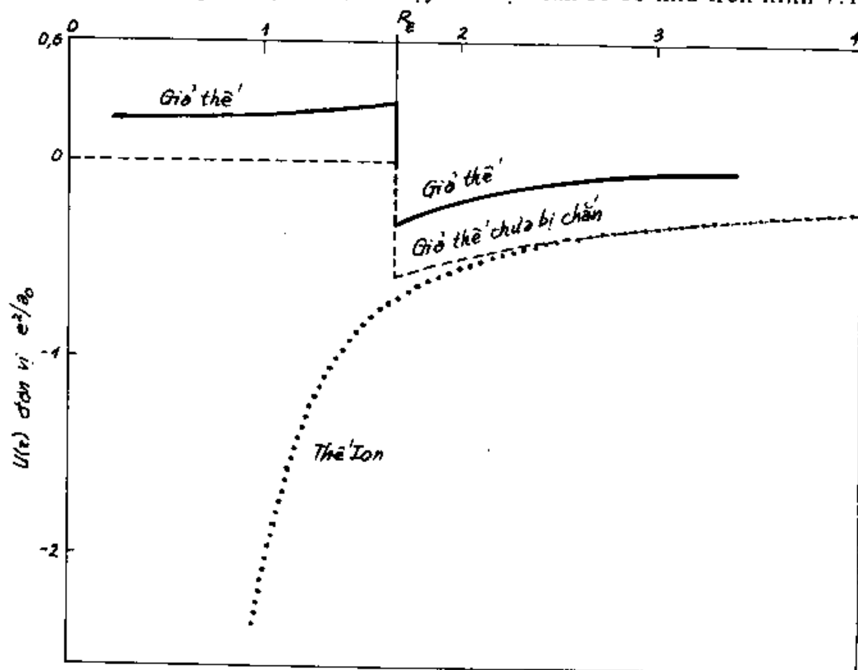
Hamiltơn lên hàm sóng ở bất cứ điểm nào của không gian ở vùng ngoài đều dẫn đến năng lượng của điện tử tự do.

Nếu như vậy có thể *thay thế thực* ở vùng gần gốc ion bằng *thế hiệu dụng* nào đó gọi là giả thế, ở vùng ngoài gốc ion cho ta các hàm sóng như là thế thực.

Tại vùng gốc ion giả thế bằng 0 (theo thực nghiệm và lý thuyết). Từ đây giả thế là thế không bị chắn sẽ bằng 0 trong khoảng R_e và dẫn đến mô hình ion rỗng và dạng thế theo hàm sau:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{khi } r < R_e \\ -\dfrac{e^2}{r} & \text{khi } r > R_e \end{cases} \qquad (7.16)$$

Nhưng thế này phải bị chắn, do vậy thế bị chắn sẽ có như trên hình 7.17.



Hình 7.17. Giả thế trong kim loại kiềm:
Theo (7.16) tại gốc ion thế bằng không. Tại vùng ngoài $r > R_e$ giả thế tỷ lệ nghịch với r, nhưng do hiệu ứng chắn nên đường giả thế được thay bằng đường đậm.

Ở gần ngay ion không có điện tử dẫn, điện tử dẫn chỉ có ở vùng ngoài nên bỏ qua thế thực ở gốc ion. Giả thế nhỏ nhưng hàm sóng nhận được nhờ dùng thế này hầu như giống hàm nhận được với thế thực. Để tính cấu trúc vùng năng lượng tinh thể nhất thiết phải tính được giá trị của hệ số Fourier U(G) của giả thế đối với véctơ mạng đảo, những giá trị này của U(G) thường có trong các bảng tính sẵn.

§6. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM NGHIÊN CỨU MẶT FERMI

Để nghiên cứu mặt Fermi trong kim loại có nhiều phương pháp thực nghiệm như:

a. Hiệu ứng Skin bất thường

b. Cộng hưởng Cyclotron

c. Hiệu ứng de Haas - Van Alphen

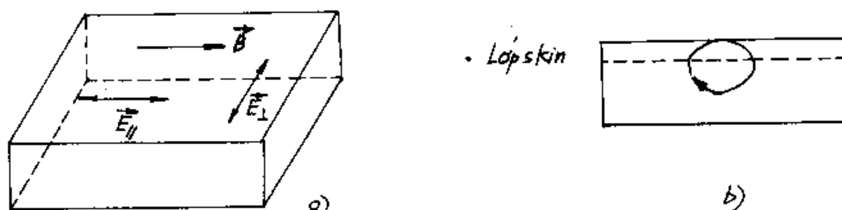
d. Phân bố sóng siêu âm khi có từ trường

e. Hiệu ứng từ điện trở

f. Phản xạ ánh sáng trên mặt kim loại.

Trong khuôn khổ giáo trình này chúng ta xem xét phương pháp cộng hưởng Cyclotron trong kim loại.

Trên hình 7.18a là phân bố trường bên ngoài so với mặt mẫu. Trường điện từ xâm nhập vào mẫu một lớp gọi là lớp skin. Bán kính của quỹ đạo điện tử trong từ trường 1 Tesla cỡ là 10^{-3}cm. Điện tử khi quay theo quỹ đạo (hình 7.18b) sẽ tương tác với điện trường xoay chiều ở một quãng không lớn của một vòng quay, bán kính quỹ đạo lớn hơn nhiều so với bề dầy lớp skin.



Hình 7.18. Sơ đồ hiệu ứng Azbel - Kaner: $\vec{E}$ có tần số sóng vô tuyến song song hoặc vuông góc với $\vec{B}$, $\vec{B}$ và $\vec{E}$ nằm trên mặt của mẫu.
a. Phân bố trường trên mẫu; b. Quỹ đạo điện tử và lớp skin.

Điện tử sẽ được gia tốc khi qua lớp skin nếu pha của nó trùng với pha của trường tần số cao. Điều kiện cộng hưởng là chu kỳ T quay của điện tử theo quỹ đạo phải là bội lần chu kỳ $2\pi/\omega$ của trường xoay chiều: $T = n\frac{2\pi}{\omega}$, n là số nguyên, lấy $\omega = \omega_C$ tần số Cyclotron:

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi m_c c}{eB} \text{ (hệ CGS)} \qquad (7.17)$$

m_C là khối lượng hiệu dụng đối với cộng hưởng Cyclotron, ví dụ trong Kali: $m_C = (1,24 \pm 0,02)m$. Cộng hưởng đối với điện tử xảy ra ở cường độ điện trường phù hợp với biểu thức:

$$\frac{2\pi.m_c c}{eB} = \frac{2\pi.n}{\omega}$$

Suy ra: $B = \omega m_C c/en$ (hệ CGS)

$B = \omega m_C /en$ (hệ SI).

Mặt Fermi trong kim loại LPTM: Nồng độ điện tử trong kim loại hoá trị 1 mạng LPTM là $n = 4/a^3$, có 4 điện tử trong một khối lập phương cạnh a, đối với điện tử tự do bán kính cầu Fermi là:

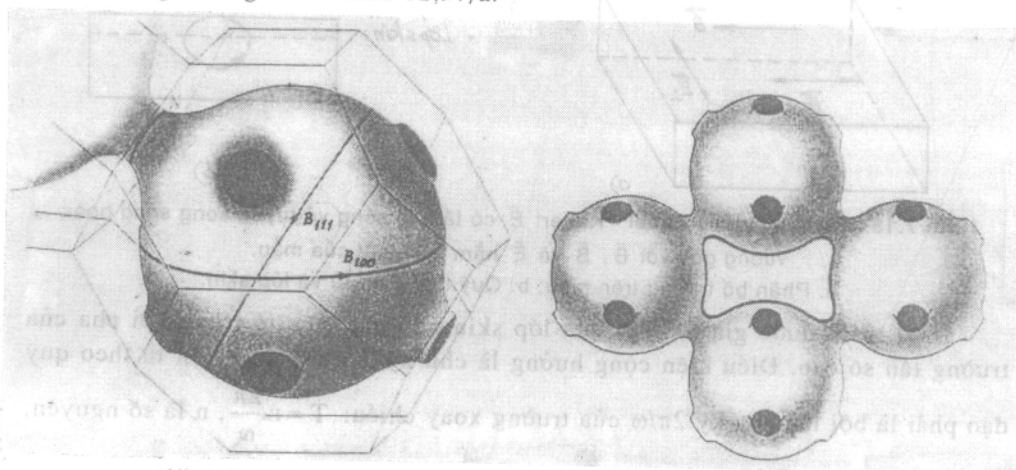
$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = \left(\frac{12\pi^2}{a^3}\right)^{1/3} \approx \frac{4{,}9}{a}$$

Vậy đường kính cầu Fermi là 9,8/a.

Khoảng cách giữa 2 mặt lục giác của biên giới vùng Brillouin thứ nhất là $\frac{2\pi}{a}\sqrt{3} = \frac{10{,}90}{a}$ nghĩa là hơi lớn hơn đường kính cầu Fermi. Đây là khoảng cách ngắn nhất giữa biên vùng Brillouin.

Như ta đã biết các mặt này làm giảm năng lượng vùng gần biên vùng Brillouin, vì vậy có thể cho rằng các cổ của mặt Fermi hướng về phía các biên giới lục giác này.

Biên giới tứ giác xa nhau 12,57/a.



Hình 7.19. Mặt Fermi trong kim loại LPTM: mặt có 8 cổ (a) nối với nhau theo sơ đồ tuần hoàn (b).

Tính chu kỳ T của mặt Fermi: $\frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2}\nabla_k \varepsilon \times \vec{B} = -\frac{eB}{\hbar^2}(\nabla\varepsilon_k)_\perp$ trong đó $\hbar^{-1}(\nabla\varepsilon_k)_\perp$ là thành phần vận tốc ở không gian bình thường trên mặt vuông góc với trường $\vec{B}$, chu kỳ T thu được bằng cách lấy tích phân biểu thức trên theo vòng kín:

$$T = \oint dt = \frac{\hbar c}{eB} \oint \frac{dk}{(\nabla \varepsilon_k)_t} \tag{7.18}$$

Từ biểu thức này có thể giải thích được các đặc điểm của mặt Fermi. Mạng nghịch của mạng LPTM là mạng LPTK trong không gian nghịch. Vùng Brillouin thứ nhất của mạng này là một khối giới hạn bởi 8 mặt lục giác và 6 tứ giác (hình 7.14). Theo tính toán khoảng cách giữa các mặt như trên, ở trên mặt lục giác của biên vùng Brillouin thứ nhất có một cổ, cho nên có tất cả 8 cổ (hình 7.19). Việc xác định T trong (7.17) và sau đó xác định các quĩ đạo (hình 7.19) nhờ vào định hướng của từ trường $\dot{B}$ theo các trục tinh thể khác nhau. Ở tần số cộng hưởng điện trở bề mặt của mẫu giảm đi. Những quỹ đạo kín không gây ra từ điện trở, còn các quỹ đạo hở do mặt Fermi nối giữa các vùng tuần hoàn là nguyên nhân của từ điện trở.

Chương VIII

CÁC TINH THỂ BÁN DẪN

Các tinh thể bán dẫn tinh khiết ở 0K không dẫn điện, chúng chỉ dẫn điện khi: bị kích thích nhiệt, có chứa tạp chất hay sai hỏng tinh thể, sai hỏng cấu trúc hoá học.

Ở nhiệt độ phòng bán dẫn cũng là vật dẫn điện có điện trở suất cỡ 10^{-2} đến 10^{9} Ωcm nghĩa là giữa vật dẫn điện tốt (10^{-6} Ωcm) và chất điện môi (~ 10^{14} đến 10^{22} Ωcm), nồng độ hạt dẫn $n \geq 10^{22}$ ở kim loại, $10^{17} < n < 10^{22}$ ở bán kim còn khi $10^{13} < n < 10^{17}$ là bán dẫn ở nhiệt độ phòng.

Điện trở suất của bán dẫn phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Các linh kiện bán dẫn truyền thống là điot, transitor. Các chất bán dẫn điển hình như Si, Ge, Se là đơn chất, còn Cu_2O, PbTe, PbS, SiC, InSb, GaAs là các hợp chất bán dẫn.

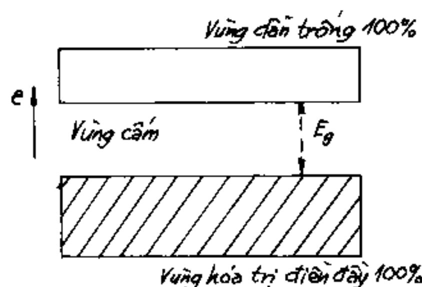
Người ta ký hiệu các hợp chất bán dẫn là AB như sau: Nếu A là các nguyên tố hoá trị 3 và B là các nguyên tố hoá trị 5 ta viết: $A_{III}B_{V}$ ví dụ: InSb, GaAs. Còn nếu A là nguyên tố hoá trị 2 và B - nguyên tố hoá trị 6 ta viết: $A_{II}B_{VI}$ như ZnS hay CdS

Trong chương này Si sẽ là ví dụ minh hoạ cho bán dẫn đơn chất. Si có cấu trúc của kim cương và được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp điện tử. SiC thuộc loại $A_{IV}B_{IV}$.

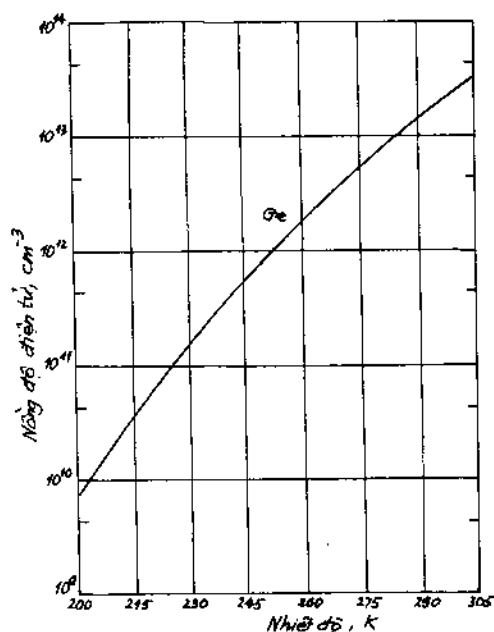
§1. ĐỘ DẪN RIÊNG

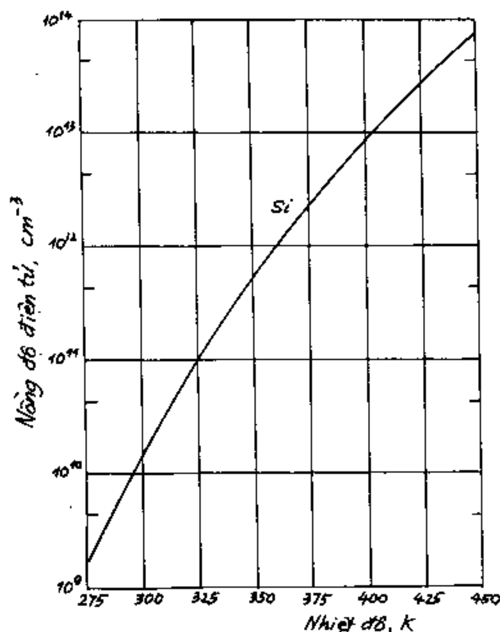
Độ dẫn riêng hay gọi là độ dẫn nội. Có thể nói đây là độ dẫn đặc trưng của bán dẫn tinh khiết. Chất bán dẫn tinh khiết có độ dẫn khác với chất có pha tạp. Bán dẫn chế tạo ra bao giờ cũng chứa một lượng tạp nào đó, nhưng nếu trong phép đo độ dẫn phụ thuộc vào nhiệt độ mà có đoạn tạp không ảnh hưởng đáng kể thì đó là vùng nhiệt độ của độ dẫn riêng.

Trước tiên ta xem xét cấu trúc vùng năng lượng trong bán dẫn. Si có hoá trị 4 như vậy có 8 điện tử liên kết trong ô cơ bản, các vùng không phủ nhau nên Si là điện môi ở 0K. Vùng điền đầy điện tử hoá trị gọi là *vùng hoá trị*, còn vùng ngay trên trống 100% ở 0K gọi là *vùng dẫn*. Giữa vùng dẫn và vùng hoá trị có vùng cấm hay khe năng lượng E_g. Bề rộng vùng cấm bằng hiệu của điểm đáy của vùng dẫn và đỉnh của vùng hoá trị (hình 8.1).



Hình 8.1. Cấu trúc vùng năng lượng trong bán dẫn tinh khiết.





Hình 8.2. Sự phụ thuộc nồng độ điện tử vào nhiệt độ: nồng độ điện tử của Si (b) nhỏ hơn của Ge (a), ở 300K đo được E_{gSi} = 1,14 eV còn E_{gGe} = 0,07 eV.

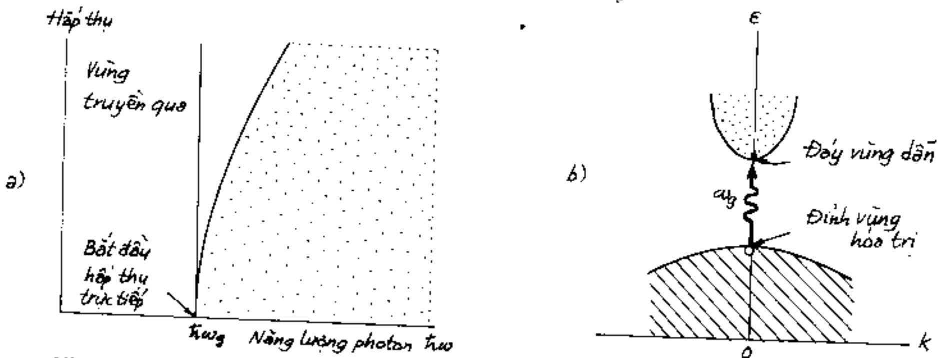
Khi nhiệt độ tăng, có kích thích nhiệt nên điện tử nhảy từ vùng hoá trị sang vùng dẫn tạo ra một lỗ ở vùng hoá trị và một điện tử ở vùng dẫn, điện tử và lỗ tham gia vào quy trình dẫn điện. E_g càng nhỏ thì độ dẫn riêng càng lớn (hình 8.2). Dưới tác động của điện trường điện tử và lỗ chạy về 2 hướng tạo ra dòng điện.

Ở nhiệt độ khi độ dẫn riêng nhỏ không đáng kể, tính chất điện được xác định bởi các tạp chất và lúc đó ta nói đến độ dẫn tạp. Vùng dẫn riêng tuỳ thuộc vào từng chất bán dẫn, đối với Ge thường ở nhiệt độ cao hơn 350 K.

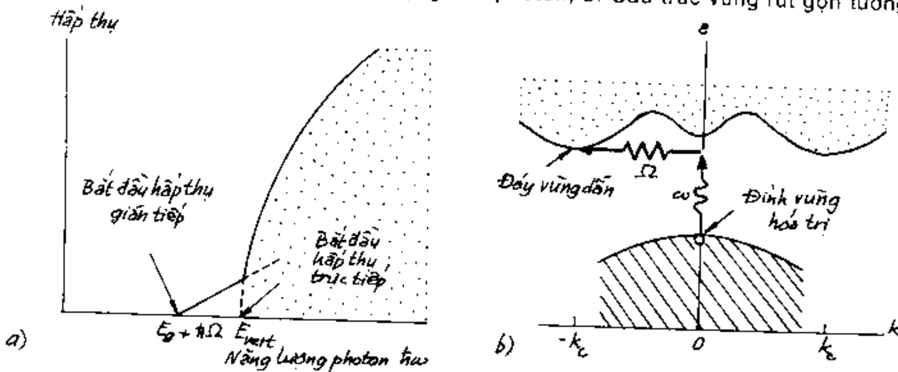
§2. VÙNG CẤM

Giá trị độ dẫn riêng và nồng độ hạt dẫn riêng tương ứng được xác định bởi tỷ số E_g/k_BT tức là tỷ số giữa bề rộng vùng cấm và nhiệt độ. Nếu tỷ số này lớn thì nồng độ hạt dẫn riêng nhỏ và độ dẫn riêng cũng nhỏ, giá trị E_g được xác định trong nhiều tài liệu. Bề rộng vùng cấm thường được xác định bằng phương pháp đo phổ hấp thụ quang. Nếu biên phổ hấp thụ quang liên tục nằm ở tần số ω_g thì bề rộng vùng cấm được xác định bởi: $E_g = \hbar\omega_g$. Đây là quá trình hấp thụ trực tiếp (hình 8.3). Quá trình hấp thụ gián tiếp xảy ra khi các mức thấp nhất của điện tử ở vùng dẫn và mức cao nhất của lỗ ở vùng hoá trị ở những giá trị khác nhau của véctơ sóng $\vec{k}$. Ví dụ: Mức thấp nhất của điện tử ở vùng dẫn tại k_C, còn mức cao nhất của lỗ tại vùng hoá trị k = 0 (hình 8.4). Quá trình hấp thụ gián tiếp sẽ không đảm bảo định luật bảo toàn véctơ sóng (tức là đòi hỏi $k_{photon} = k_c$) vì vậy quá trình này đòi hỏi sự tham gia một phonon véctơ sóng $\vec{K}$ và tần số Ω:

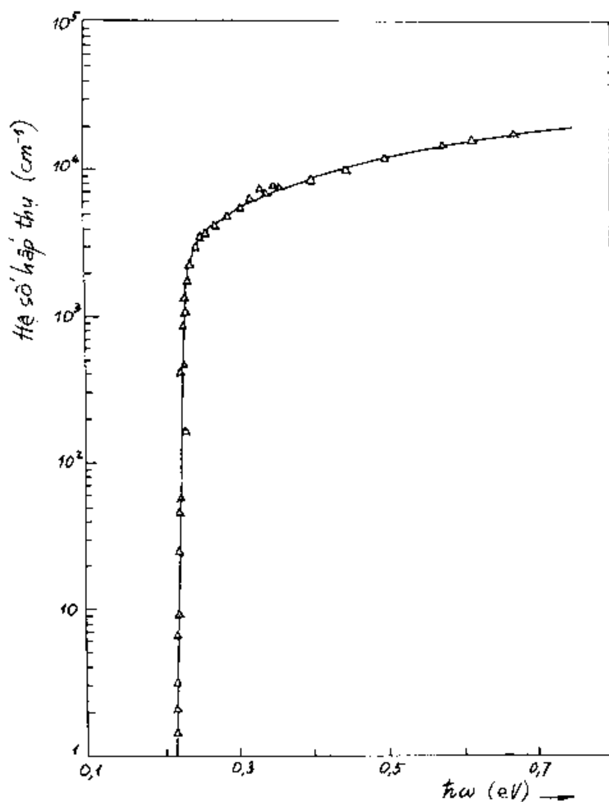
$$\vec{k}_{photon} = \vec{k}_c + \vec{K} \approx 0 \quad \text{và} \quad \hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$$



Hình 8.3. Quá trình hấp thụ trực tiếp: photon bị hấp thụ và tạo ra cặp điện tử - lỗ: a. Sự phụ thuộc hấp thụ vào năng lượng của photon; b. Cấu trúc vùng rút gọn tương ứng.



Hình 8.4. Quá trình hấp thụ gián tiếp:
a. Phổ hấp thụ; b. Cấu trúc vùng rút gọn tương ứng.



Hình 8.5. Phổ hấp thụ của InSb, quá trình trực tiếp.

Năng lượng của phonon nhỏ hơn rất nhiều so với E_g. Trong trường hợp này phonon với véctơ sóng được coi là "người tiếp động lượng rẻ tiền" của tinh thể vì giá trị đặc trưng năng lượng của phonon cỡ ~ 0,01 ÷ 0,03 eV rất nhỏ so với khe năng lượng. E_g có thể được xác định từ sự phụ thuộc nồng độ hạt dẫn vào nhiệt độ, nồng độ hạt dẫn có thể được xác định từ hiệu ứng Hall. Mặt khác việc xác định E_g bằng phổ hấp thụ lại có thể biết được quá trình là trực tiếp hay gián tiếp và quan hệ giữa các vùng năng lượng. Ví dụ: đo phổ hấp thụ của α - Sn, InSb cho thấy đó là quá trình trực tiếp (hình 8.5), nhưng đo với α - Sn cho $E_g = 0$, còn HgTe và HgSe cho $E_g < 0$ và như vậy vùng dẫn và vùng hoá trị phủ nhau. Quá trình gián tiếp cũng có thể xảy ra nhờ việc hấp thụ phonon trong trường hợp nhiệt độ đủ lớn tạo ra các phonon. Dưới đây là một số số liệu:

Chất	Quá trình	E_g(eV)	
		0K	300K
Si	gián tiếp	1,17	1,14
Ge	gián tiếp	0,744	0,67
GaAs	trực tiếp	1,52	1,43

§3. NỒNG ĐỘ HẠT DẪN RIÊNG

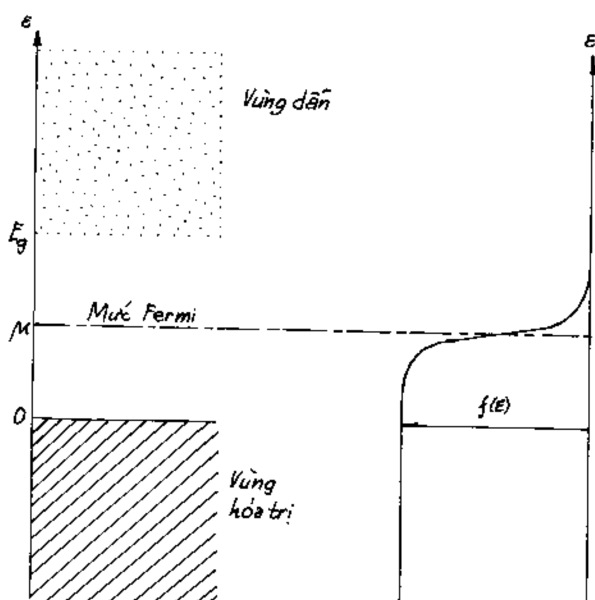
Để tính được sự phụ thuộc của nồng độ hạt dẫn riêng vào bề rộng vùng cấm phải tính được số lượng điện tử chuyển sang vùng dẫn do kích thích ở nhiệt độ T

như là hàm của thế hoá μ. Để tiện cho việc tính toán ta lấy mức đỉnh vùng hoá trị bằng 0. Trong vật lý bán dẫn μ được coi là mức Fermi. Ta tính năng lượng từ đỉnh của vùng hoá trị ở các nhiệt độ cần quan tâm, coi trong vùng dẫn $\varepsilon - \mu >> k_BT$, hàm phân bố Fermi - Dirac có dạng gần đúng:

$$f \approx \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right)$$

Trong vùng dẫn ta có: $\varepsilon_k = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$, trong đó m_e là khối lượng hiệu dụng của điện tử, vậy theo cách tính mật độ trạng thái:

$$D(\varepsilon_F) = \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{\ 1/2}$$



Hình 8.6. Sơ đồ năng lượng biểu diễn các tính toán thống kê. Hàm phân bố Fermi (bên phải) trong trường hợp $k_BT << E_g$, mức Fermi μ nằm giữa 2 vùng. Nếu ε = μ thì f = 1/2, các giá trị f là xác suất mật độ trạng thái điện tử ở vùng dẫn đã bị chiếm, μ là giá trị mà f = 1/2.

Ta có số trạng thái giữa mức ε và ε + dε trong một đơn vị thể tích:

$$D_e(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} (\varepsilon - E_g)^{1/2} d\varepsilon$$

Số điện tử trong vùng dẫn trong một đơn vị thể tích là:

$$n = \int_{E_g}^{\infty} D_e(\varepsilon) f_e(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \int_{E_g}^{\infty} (\varepsilon - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon$$

Lấy tích phân ta được:

$$n = 2\left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_B T}\right) \qquad (8.1)$$

Bài toán chưa giải được nếu chưa biết μ. Ta coi nồng độ p của lỗ cũng cân bằng, hàm phân bố đối với lỗ f_h bằng hiệu của 1 và hàm phân bố điện tử, vì xác suất tổng cộng bằng 1. Vậy: $f_h = 1 - f_e$.

$$f_h = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}\right)+1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu-\varepsilon}{k_BT}\right)+1} \approx \exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}\right)$$

với giả thiết là $\mu - \varepsilon >> k_BT$.

Nếu lỗ ở đỉnh của vùng hoá trị giống như các hạt với khối lượng hiệu dụng m_h thì hàm mật độ trạng thái: $D_h(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_h}{\hbar^2}\right)^{3/2}(-\varepsilon)^{1/2}d\varepsilon$.

Năng lượng có giá trị âm vì điểm 0 tại đỉnh vùng hóa trị:

$$p = \int_{-\infty}^{0} D_h(\varepsilon)f_h(\varepsilon)d\varepsilon = 2\left(\frac{m_hk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{\mu}{k_BT}\right) \qquad (8.2)$$

Nhân p và n trong (8.1) và (8.2) với nhau ta có:

$$np = 4\left(\frac{k_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^3(m_em_h)^{3/2}\exp\left(-\frac{E_g}{k_BT}\right) \qquad (8.3)$$

Trong công thức (8.3) không có mức Fermi μ. Biểu thức này có tên là "Định luật các khối lượng tác dụng". Chúng ta không có giả thiết về độ dẫn riêng nên công thức trên đúng với tất cả trường hợp có tạp. Có một giả thiết duy nhất là: khoảng cách năng lượng từ mức Fermi tới đáy E_C và đỉnh E_V của 2 vùng phải lớn so với k_BT và do vậy đây là phép gần đúng tuyệt vời để thu được f_e và f_h. Kết quả thực nghiệm ở 300 K có $np_{Ge} = 3{,}6.10^{27}$ cm^{-6}; $np_{Si} = 4{,}6.10^{19}$ cm^{-6}, coi $m_h = m_e = m$.

Vì np là đại lượng không đổi nên khi pha tạp chất vào, có thể tăng n thì giảm p và ngược lại. Người ta có thể khử được một trong 2 loại hạt dẫn để tạo ra bán dẫn loại n hay bán dẫn loại p.

Từ (8.3) thấy rõ np phụ thuộc vào nhiệt độ theo hàm exp.

Nồng độ hạt dẫn riêng (hạt dẫn nội)

Trong bán dẫn có độ dẫn riêng thì số điện tử bằng số lỗ, vì mỗi điện tử khi rời trạng thái ở vùng hoá trị đều tạo ra một lỗ. Vì vậy nồng độ hạt dẫn ở bán dẫn riêng là:

$$n_i = p_i = 2\left(\frac{k_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}(m_em_h)^{3/4}\exp\left(-\frac{E_g}{2k_BT}\right) \qquad (8.4)$$

Số hạt dẫn riêng được kích thích phụ thuộc vào $E_g/2k_BT$ theo hàm exp. E_g là bề rộng vùng cấm:

$$n = p \sim \exp\left(-\frac{E_g}{2k_BT}\right)$$

Cho n = p trong công thức tính n và p (8.2) và (8.1):

$$2\left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_B T}\right) = 2\left(\frac{m_h k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right)$$

Ta có: $$\exp\left(\frac{2\mu}{k_B T}\right) = \left(\frac{m_h}{m_e}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right)$$

Lấy ln hai vế ta được:

$$\mu = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}k_B T \ln\frac{m_h}{m_e} \qquad (8.5)$$

Nếu $m_h = m_e$ thì $\mu = E_g/2$ nghĩa là mức Fermi nằm giữa vùng cấm. Mới nhìn khẳng định trên không đúng với kết quả lý thuyết là trung bình xác suất điền đầy mức Fermi bằng 1/2. Nhưng nếu như ở mức Fermi có một mật độ trạng thái cho phép nào đó thì xác suất bị chiếm trạng thái đó thực tế cũng bằng 1/2.

Độ linh động trong vùng dẫn riêng

Độ linh động được xác định như là vận tốc cuốn trên đơn vị điện trường $\mu = \frac{|v|}{E}$, ở đây μ ký hiệu là độ linh động (trùng với ký hiệu của thế hoá), ta sẽ có μ_e là độ linh động của điện tử và μ_h là độ linh động của lỗ. Nó có dấu dương cho cả điện tử và lỗ mặc dù hướng trôi của chúng ngược nhau.

Trong bán dẫn với độ dẫn riêng lý tưởng, độ linh động được xác định bởi sự tán xạ do dao động mạng, nghĩa là bởi sự va đập điện tử với phonon (tương tác điện tử-phonon). Trong các bán dẫn thực luôn có một lượng tạp nào đó, tạp này gây tán xạ chủ yếu đối với điện tử ở nhiệt độ thấp, khi tán xạ trên phonon có thể bỏ qua. Nhưng ở nhiệt độ cao tán xạ trên dao động mạng chiếm ưu thế.

Độ dẫn điện khi cùng lúc có điện tử và lỗ được xác định bởi tổng đóng góp của mỗi loại hạt dẫn: $\sigma = (ne\mu_e + pe\mu_h)$, trong đó n và p là nồng độ hạt dẫn tương ứng của điện tử và lỗ. So công thức này với độ dẫn tĩnh $\sigma = ne^2\tau/m$ ta có:

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e}; \quad \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h}$$

Vì thiết diện va đập $\sigma_{e-e} \approx \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 \sigma_0$ mà $\tau \sim \sigma_{e-e}^{-1}$ nên $\mu_{e(h)} \sim T^{-2}$.

Như vậy độ linh động phụ thuộc vào nhiệt độ theo hàm mũ. Trong vùng dẫn riêng sự phụ thuộc nồng độ hạt dẫn vào nhiệt độ được xác định chủ yếu theo hàm mũ $\exp(-E_g/2k_B T)$. Thực tế này cho phép dùng các số liệu về độ dẫn để tìm bề rộng vùng cấm. Trong các tinh thể có vùng cấm hẹp, điện tử có độ linh động cao

hơn, vì khối lượng hiệu dụng nhỏ hơn. Có thể xác định độ linh động $\mu_c(H)$ bằng phép đo dựa trên hiệu ứng Hall gọi là độ linh động Hall như sau:

Hằng số Hall đối với vật dẫn điện bình thường là $R_H = -\frac{1}{enc}$. Khi bán dẫn đã dẫn điện ở một nhiệt độ nào đó thì trong đó phải có các hạt dẫn nhất định. Nhân hệ số dẫn điện với hằng số Hall ta có:

$$c|R_H|\sigma = c\left(\frac{1}{enc}\right)\left(\frac{ne^2\tau}{m^*}\right) = \frac{e\tau}{m^*} = \mu \text{ (trong CGS)}$$

$$|R_H|\sigma = \frac{1}{en}\cdot\frac{ne^2\tau}{m^*} = \frac{e\tau}{m^*} = \mu \quad \text{(SI)}$$

c là vận tốc ánh sáng. Tích của hằng số Hall và độ dẫn điện gọi là độ linh động Hall μ.

Dưới đây là một số số liệu thực nghiệm:

Tinh thể	Độ linh động (cm²/V.sec)	
	Điện tử	Lỗ
Si	1300	500
Ge	4500	3500

§4. ĐỘ DẪN TẠP

Một số tạp chất và một số loại sai hỏng của mạng có thể ảnh hưởng rất lớn đến tính chất của bán dẫn, ví dụ, khi thêm vào Silic một lượng Bo theo tỷ lệ 1 nguyên tử B/10^5 nguyên tử Si thì độ dẫn ở nhiệt độ phòng sẽ tăng lên hàng nghìn lần so với Si tinh khiết.

Trong các bán dẫn hợp chất sự thiếu hụt về thành phần của một cấu tử cũng gây hiệu ứng tương tự như tạp chất. Trong cấu trúc Si hoặc Ge 1 nguyên tử liên kết đồng hoá trị 4 với 4 nguyên tử khác. Về nguyên tắc có thể pha tạp các chất thuộc nhóm 3 như B, Al, Ga, In, Tl hoặc thuộc nhóm 5 như N, P, As, Sb, Bi. Nhưng pha tạp phải đáp ứng yêu cầu là không làm thay đổi cấu trúc mạng tinh thể gốc. Sự pha tạp như vậy sẽ làm bán dẫn trở thành bán dẫn loại p hoặc n. Nếu ta pha vào đó một nguyên tử có hoá trị 5 như P thay chỗ cho một nguyên tử gốc thì sẽ thừa ra một điện tử hoá trị mà mạng lại bị biến dạng ít. Ngoài ra tạp chất cũng phải đáp ứng các điều kiện về trạng thái phù hợp của hạt dẫn tạp.

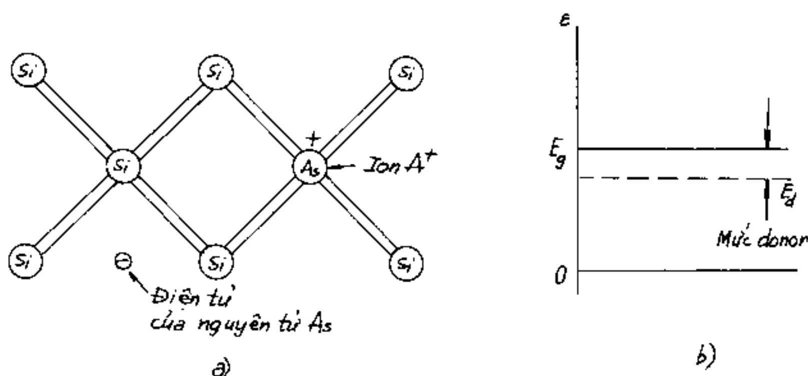
§5. TRẠNG THÁI TẠP CHẤT

Nguyên nhân tạo ra mức tạp trong vùng cấm là do mạng tinh thể bị biến dạng và đóng góp của điện tích của ion tạp vào trường thế tuần hoàn U(x) của tinh thể.

Do đó nghiệm gần đúng của phương trình sóng tại biên giới vùng Brillouin $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{2}G_1\right)^2 \pm U_1$ thay đổi dẫn đến mức donor và mức acceptor trong vùng cấm.

5.1. Trạng thái Donor

Từ hình 8.7 cho thấy nguyên tử tạp As bị mất một điện tử trở thành điện tích dương, kết quả phân tích cấu trúc cho thấy ion As nằm vào đúng nút mạng. Nguyên tử tạp chất bị mất đi điện tử trong quá trình ion hoá gọi là các donor (chất cho). Toàn tinh thể vẫn trung hoà vì điện tử vẫn nằm trong tinh thể.



Hình 8.7. Cấu trúc của Si loại n (a) và mức donor (b) tương ứng.

Điện tử này chuyển động trong trường của nguyên tử tạp với thế là e/εr, ε là hằng số điện môi tĩnh của tinh thể Si, số nhân 1/ε để ý đến sự giảm các lực Coulomb tác dụng giữa các điện tích As^+ và e^-. Điều này phù hợp với các quỹ đạo đủ lớn so với khoảng cách giữa các nguyên tử. Nếu điện tử chuyển động chậm mà tần số ω của nó nhỏ so với tần số ω_g tương ứng với bề rộng vùng cấm thì điện tử trở thành hạt dẫn. Điều kiện như vậy chỉ đạt được khi pha tạp P, As, Sb vào Si và Ge như những donor.

Ta có thể coi điện tử chuyển động quanh ion donor giống như mô hình nguyên tử hydro. Từ lý thuyết của Bohr về nguyên tử hydro ta có năng lượng liên kết trong nguyên tử hydro là:

$$E_H = -e^4 m / 2\hbar^2 \text{ (CGS) hay } E_H = -e^4 m / 2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon) \text{ (trong SI)}$$

Trong trường hợp bán dẫn ta chỉ việc thay e^2 bằng e^2/ε và m bằng m^*. Năng lượng ion hoá của donor là: $E_d = \frac{e^4 m^*}{2\varepsilon^2\hbar^2}$ (CGS) hay $E_d = \frac{e^4 m^*}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon\hbar)^2}$ (SI).

Bán kính Bohr quỹ đạo điện tử trong nguyên tử hydro ở trạng thái cơ bản là $a_0(H) = \hbar^2 / me^2$ (CGS) hay $a_0(H) = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2 / me^2$ (trong SI).

Bán kính Bohr của donor là: $a_d = \dfrac{\varepsilon\hbar^2}{m^*e^2}$ (CGS) hay $a_d = \dfrac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\hbar^2}{m^*e^2}$ (SI).

Điều quan trọng thấy ở đây là năng lượng ion hoá donor tỷ lệ nghịch với ε^2 và tỷ lệ thuận với m^*. Với các tính toán cụ thể nếu lấy $m^* \approx 0{,}1m$ (trong Ge) và $m^* \approx 0{,}2m$ (trong Si) và hằng số điện môi tĩnh điện $\varepsilon = 15{,}8$ (Ge) ta thu được các giá trị E_d(eV) trong Si và Ge như sau:

Nền	Tạp		
	P	As	Sb
Si	0,045	0,049	0,039
Ge	0,0120	0,0127	0,0096

Còn năng lượng ion hoá của nguyên tử tự do của hydro bằng 13,6 eV. Các tính toán cổ điển cho năng lượng ion hoá donor E_d của Ge là 5,4 meV nghĩa là nhân với $m^*/m\varepsilon^2 = 4.10^{-4}$ lần, còn E_d của Si là 20 meV. Bán kính Bohr thứ nhất tăng $\varepsilon m/m^*$ lần so với giá trị 0,53Å đối với nguyên tử tự do của hydro. Từ đây ta thấy bán kính Bohr thứ nhất trong Si là $60.0{,}53 \approx 30$Å, còn trong Ge là $160.0{,}53 \approx 80$Å.

5.2. Trạng thái acceptor

Hiện tượng cũng tương tự như trên khi pha vào Si hay Ge tạp chất có hoá trị 3 như B, Al, Ga và In. Ở đây lại xuất hiện các lỗ và các tạp chất này trong bán dẫn Si được gọi là acceptor (chất nhận).

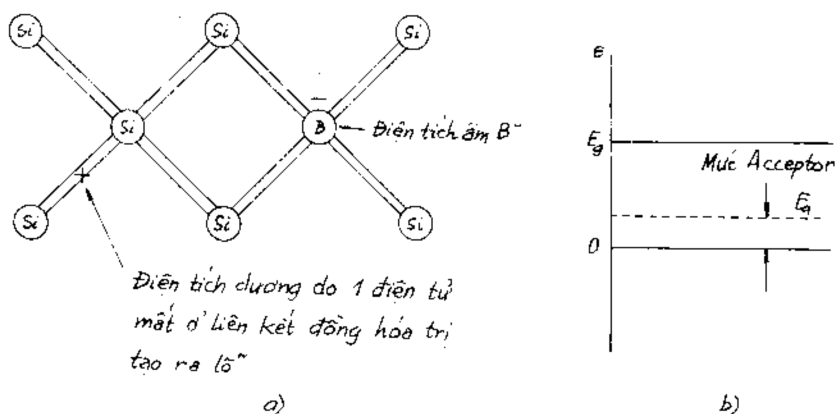
Nguyên tử Bo lấy một điện tử trong liên kết Si - Si và tạo ra một lỗ trong Si. Việc tạo ra mức acceptor cũng tương tự như đối với donor, nhưng mức acceptor trong sơ đồ vùng năng lượng lại bị kéo xuống dưới đáy vùng cấm (hình 8.8).

Năng lượng ion hoá acceptor E_a(eV) trong Si và Ge:

Nền	Tạp			
	B	Al	Ga	In
Si	0,045	0,057	0,065	0,16
Ge	0,0104	0,0102	0,0108	0,0112

Từ đây thấy rằng năng lượng ion hoá acceptor E_a cùng cỡ với E_d và như vậy sự thay đổi bán kính Bohr cũng tương tự như nhau, việc tính m^* rất phức tạp và phải để ý đến suy biến. Cả E_a và E_d cho thấy chúng có giá trị cỡ k_BT (ở nhiệt độ phòng $k_BT = 0{,}026$ eV) vì vậy nhiệt độ có ảnh hưởng lớn tới tính chất dẫn trong bán dẫn pha tạp. Nếu nồng độ donor cao hơn nồng độ acceptor thì ta có hạt dẫn

chủ yếu là điện tử và có bán dẫn loại n. Ngược lại nếu có nồng độ acceptor cao hơn thì hạt dẫn là lỗ và có bán dẫn loại p.



Hình 8.8. Cấu trúc Si loại p (a) và mức acceptor (b) tương ứng.

Để xác định loại bán dẫn có thể dùng phương pháp đo thế Hall hoặc đo suất điện động khi 2 đầu mẫu có nhiệt độ khác nhau. Dấu của suất điện động cho biết loại hạt dẫn.

Ở 300K người ta đo được:

$$n_i(Ge) = 6.10^{13}\,cm^{-3},\ n_i(Si) = 7.10^{9}\,cm^{-3}$$

$$\rho_{Ge} = 43\ \Omega cm,\quad \rho_{Si} = 2{,}6.10^{5}\,\Omega cm$$

Mức tạp chất đạt được thấp nhất cho tới nay là 10^{10} nguyên tử/1 cm^3, vì vậy tại nhiệt độ phòng (300 K) chỉ có Ge có độ dẫn riêng mà thôi, còn Si không thể có được. Những tạp chất không có khả năng ion hoá không ảnh hưởng tới nồng độ hạt dẫn và nồng độ không cao thì không phát hiện được trong các phép đo điện.

§6. ION HOÁ NHIỆT CÁC NGUYÊN TỬ TẠP CHẤT

Ở nhiệt độ thấp thay ε - μ bằng E_d với điều kiện $k_BT << E_d$ ta có công thức định luật các khối lượng tác dụng (8.3): $np = 4\left(\frac{k_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^3 (m_em_h)^{3/2}\exp\left(-\frac{E_g}{k_BT}\right)$ là tích của nồng độ hai loại hạt dẫn n và p. Nếu chỉ có donor, ta coi $m_e = m_h$ và vì n tỷ lệ với nồng độ donor, ta có thể nhân (8.4) với N_d, rồi khai căn như đối với n^2.

Ta có: $$n^2 = 2^2\left(\frac{k_BT}{2\pi\hbar^2}m_e\right)^3.\exp\left(-\frac{E_d}{k_BT}\right)N_d$$

Khai căn n^2 ta được:

$$n = 2\left(\frac{k_BTm_e}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.N_d^{1/2}.\exp\left(-\frac{E_d}{2k_BT}\right) \quad (8.6)$$

$$n = (n_cN_d)^{1/2}\exp(-\frac{E_d}{2k_BT}) \quad (8.7)$$

trong đó: $n_c = 2(m_ck_BT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$. N_d là nồng độ donor.

Rõ ràng nồng độ hạt dẫn tạp tỷ lệ với nồng độ tạp và phụ thuộc vào năng lượng ion hoá tạp với nhiệt độ theo hàm exp.

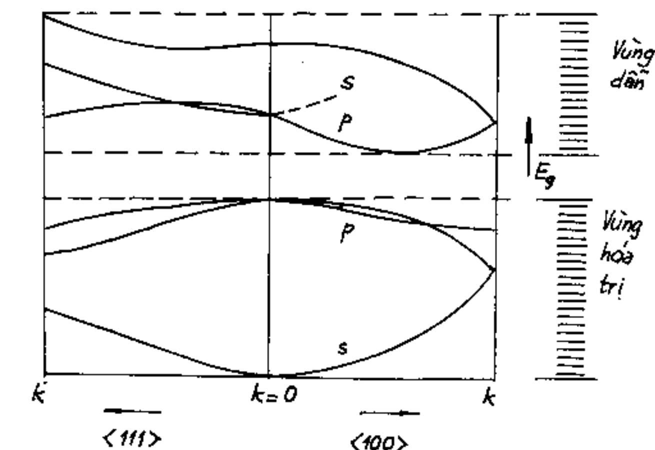
§7. VÙNG NĂNG LƯỢNG CỦA Ge VÀ Si

Si có 14 điện tử và cấu trúc: $1s^22s^22p^63s^23p^2$. trong 1 nguyên tử thiếu 4 điện tử ở lớp 3p. Trạng thái lượng tử của 14 điện tử trong nguyên tử Si như sau:

Số lượng tử: Chính	Quỹ đạo		Spin	
n	l	m_l	m_s	Trạng thái
1	0	0	+1/2	$1s^2$
1	0	0	-1/2	
2	0	0	+1/2	$2s^2$
2	0	0	-1/2	
2	1	-1	+1/2	$2p^6$
2	1	0	+1/2	
2	1	+1	+1/2	
2	1	+1	-1/2	
2	1	0	-1/2	
2	1	-1	-1/2	
3	0	0	+1/2	$3s^2$
3	0	0	-1/2	
3	1	-1	+1/2	$3p^2$
3	1	-1	-1/2	

Như vậy các điện tử và lỗ sẽ có trạng thái tương ứng với 3s,3p. Trên hình 8.9. cho thấy cấu trúc vùng năng lượng trong tinh thể Si.

Các trạng thái $p_{3/2}$ và $p_{1/2}$ với $m_l = \pm 3/2$; $m_l = \pm 1/2$ của lớp 3p. Đáy của vùng dẫn ứng với $k \neq 0$.



Hình 8.9. Cấu trúc vùng năng lượng trong Si theo 2 phương tinh thể khác nhau <100> và <111>. Theo tính toán và thực nghiệm đỉnh của vùng hoá trị ứng với k = 0.

Trong vùng hoá trị điện tử có thể chuyển từ mức s sang mức p một cách liên tục, trong vùng dẫn cũng vậy. Chỉ từ vùng dẫn sang vùng hóa trị mới có khe năng lượng. Năng lượng điện tử tính theo công thức điện tử tự do:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k_1^{\ 2}}{m_1^{\ *}} + \frac{k_2^{\ 2}}{m_2^{\ *}} + \frac{k_3^{\ 2}}{m_3^{\ *}}\right) \qquad (8.8)$$

m_e^* không phải là hằng số mà nó phụ thuộc vào phương chuyển động của điện tử, do đó các mặt đẳng năng không phải là hình cầu. Các quĩ đạo cực trị trên mặt đẳng năng của vùng dẫn được xác định bằng cộng hưởng từ cyclotron.

Khi đo cộng hưởng từ, quỹ đạo điện tử vuông góc với phương của từ trường. Suy ra có 2 loại khối lượng hiệu dụng: khối lượng hiệu dụng dọc và khối lượng hiệu dụng ngang đối với một phương tinh thể nào đó. Điều này đúng với cả lỗ. Đối với trục <100> trong Si có: khối lượng hiệu dụng dọc m_l = 0,92m và khối lượng hiệu dụng ngang m_t = 0,19m.

Mặt đẳng năng trong vùng dẫn của Si và Ge rất phức tạp, có dạng:

$$\varepsilon(\bar{k}) = Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^{\ 2}k_y^{\ 2} + k_y^{\ 2}k_z^{\ 2} + k_z^{\ 2}k_x^{\ 2})]^{1/2} \qquad (8.9)$$

Có thể chuyển (8.9) về dạng:

$$\varepsilon(k) = -\Delta + Ak^2$$

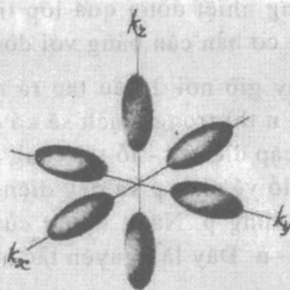
Các hệ số A, B, C xác định theo thực nghiệm (đơn vị $\hbar^2/2m$).

với Si: A = - 4,29; |B| = 0,68; |C| = 4,87; Δ = 0,044 eV

với Ge: A = - 13,38; |B| = 8,48; |C| = 13,15; Δ = 0,29 eV

Mặt đẳng năng có dạng ellipxoid, trong Si có 6 ellipxoid trục chính dọc theo các trục tinh thể <100> tương ứng (hình 8.10).

Khi có từ trường đủ lớn các mức bị suy biến và bề rộng khe năng lượng được tính từ mức đáy của vùng dẫn với số lượng tử $l_C = 0$ tới đỉnh vùng hoá trị với $l_V = 0$; E_g sẽ tăng về mỗi phía là $\frac{1}{2}\hbar\omega_C$, trong đó ω_C là tần số cyclotron.



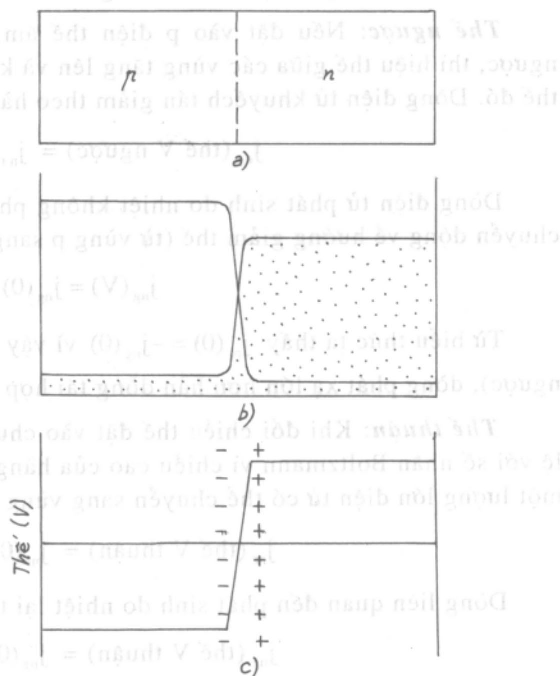
Hình 8.10. Mặt đẳng năng ellipxoid trong Si với $m_l/m_t = 5$.

§8. CHUYỂN TIẾP ĐIỆN TỬ - LỖ (CHUYỂN TIẾP n - p, p - n)

Tiếp xúc giữa hai bán dẫn một loại p và một loại n được gọi là chuyển tiếp p - n. Trong phần loại p có tạp acceptor, trong phần loại n có tạp donor (hình 8.11). Trong phần bên trái (loại p) có hạt dẫn là lỗ và nồng độ của chúng bằng nồng độ của các acceptor (ion âm). Trong phần bên phải (loại n) có hạt dẫn là điện tử, nồng độ của chúng bằng nồng độ của các donor (ion dương).

Trong vùng p hạt dẫn cơ bản là lỗ, còn trong vùng n hạt dẫn là điện tử.

Nhưng trong các phần này vẫn còn các hạt dẫn không cơ bản mà nồng độ của chúng rất thấp. Chính vì vậy sẽ có khuếch tán lỗ sang vùng n và khuếch tán điện tử sang vùng p. Quá trình khuếch tán làm mất sự trung hoà về điện, nó sẽ làm cho vùng p có điện tích âm và trong vùng n có điện tích dương dư của các hạt donor. Kết quả là tạo ra một lớp chuyển tiếp có điện trường chiều từ vùng n sang vùng p và điện trường này ngăn cản quá trình khuếch tán các hạt dẫn và phân chia 2 vùng với 2 loại hạt dẫn cơ bản. Do sự có mặt của lớp



Hình 8.11. Chuyển tiếp p - n (a); nồng độ hạt dẫn (b) và thế tĩnh điện (c) tại chuyển tiếp.

điện tích trái dấu nên thế tĩnh điện có bước nhảy tại nơi tiếp xúc. Trong điều kiện cân bằng nhiệt dòng qua lớp tiếp xúc bằng 0 (hình 8.11c). Dòng khuếch tán của hạt dẫn cơ bản cân bằng với dòng cuốn của hạt dẫn không cơ bản.

Bây giờ nối 2 đầu tạo ra mạch kín và chiếu một chùm ánh sáng lên chuyển tiếp p - n thì trong mạch sẽ có dòng điện. Khi các bán dẫn hấp thụ các photon tạo ra các cặp điện tử - lỗ tại vùng chuyển tiếp và lớp chuyển tiếp sẵn có thế tĩnh điện sẽ đẩy lỗ về phía p và đẩy điện tử về phía n. Kết quả là có một dòng điện từ vùng n sang vùng p. Năng lượng của các photon chuyển thành năng lượng điện trong vùng p - n. Đây là nguyên tắc hoạt động của pin mặt trời.

Thậm chí ở cân bằng nhiệt cũng vẫn có dòng nhỏ điện tử khuyếch tán j_{nr} từ vùng n sang vùng p, mà thời gian sống của các điện tử trong vùng kết thúc sau khi tái hợp với lỗ. Dòng tái hợp này sẽ cân bằng với dòng j_{ng} của điện tử sinh ra trong vùng p và chạy sang vùng n. Do vậy khi trường ngoài bằng 0:

$$j_{nr}(0) + j_{ng}(0) = 0 \quad (8.10)$$

Khi điều kiện đó bị vi phạm các điện tử tích luỹ ở một phía của biên giới.

Tính chất chỉnh lưu: Chuyển tiếp p - n có thể hoạt động như chỉnh lưu, tức là một chiều cho dòng qua lớn còn một chiều dòng rất nhỏ. Nếu có thế xoay chiều thì chỉ 1 nửa chu kỳ thuận là cho dòng.

Thế ngược: Nếu đặt vào p điện thế âm, n điện thế dương gọi là điện áp ngược, thì hiệu thế giữa các vùng tăng lên và không điện tử nào vượt qua được rào thế đó. Dòng điện tử khuyếch tán giảm theo hàm exp:

$$j_{nr}(\text{thế V ngược}) = j_{nr}(0)\exp(-e|V|/k_B T) \quad (8.11)$$

Dòng điện tử phát sinh do nhiệt không phụ thuộc vào thế ngược, chúng luôn chuyển động về hướng giảm thế (từ vùng p sang vùng n):

$$j_{ng}(V) = j_{ng}(0) \quad (8.12)$$

Từ biểu thức ta thấy $j_{nr}(0) = -j_{ng}(0)$ vì vậy khi j_{ng}(thế V ngược) >> j_{nr} (thế V ngược), dòng phát xạ lớn hơn hẳn dòng tái hợp.

Thế thuận: Khi đổi chiều thế đặt vào chuyển tiếp dòng khuyếch tán tăng tỷ lệ với số nhân Boltzmann vì chiều cao của hàng rào giảm. Kết quả là từ vùng n có một lượng lớn điện tử có thể chuyển sang vùng p:

$$j_{nr}(\text{thế V thuận}) = j_{nr}(0)\exp(e|V|/k_B T) \quad (8.13)$$

Dòng liên quan đến phát sinh do nhiệt lại trở thành không đổi:

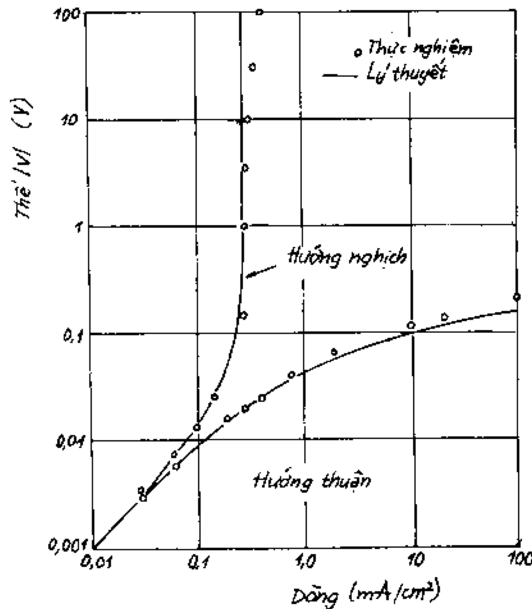
$$j_{ng}(\text{thế V thuận}) = j_{ng}(0)$$

Dòng các lỗ qua chuyển tiếp p - n cũng tương tự như vậy. Điện áp đặt vào làm giảm cùng một lúc hàng rào thế đối với điện tử và lỗ do vậy điều kiện phát

sinh dòng điện tử lớn từ vùng n sang vùng p trùng với điều kiện phát sinh dòng lỗ lớn theo phương ngược lại. Các dòng điện do điện tử và lỗ gộp lại thành dòng tổng cộng:

$$I = I_s\left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1\right] \quad (8.14)$$

trong đó I_S là tổng các dòng do nhiệt phát sinh các điện tử và lỗ (hình 8.12) gọi là dòng bão hoà ngược.



Hình 8.12. Đặc tuyến V - A của chuyển tiếp p - n.

§9. BÁN KIM

Trong chất bán kim đáy của vùng dẫn nằm hơi thấp hơn đỉnh của vùng hoá trị và các cực trị này không cùng toạ độ trong vùng Brillouin. Đó là sự phủ lẫn nhau của 2 vùng năng lượng. Điều này đưa tới kết quả là ở vùng dẫn có một nồng độ điện tử thấp còn ở vùng hoá trị có nồng độ lỗ thấp. Có 3 bán kim: As, Sb, Bi ở nhóm 5 của bảng tuần hoàn. Các nguyên tử trong mạng tinh thể kết cặp với nhau, như vậy một ô cơ bản có 2 nguyên tử và 10 điện tử hoá trị. Do sự phủ nhau giữa vùng năng lượng thứ 5 và 6, có một lượng lỗ và điện tử trong những túi hình ellip trong vùng Brillouin. Cũng giống như bán dẫn, các bán kim có thể được hợp kim hoá bằng các tạp chất phù hợp và như vậy sẽ thay đổi tỷ lệ của nồng độ điện tử và lỗ. Các giá trị tuyệt đối của nồng độ có thể thay đổi bằng cách tác động áp suất vì áp suất làm thay đổi mức độ phủ nhau của các vùng năng lượng.

Kết quả thực nghiệm về nồng độ điện tử và lỗ:

Bán kim	n_e (cm^{-3})	n_h (cm^{-3})
As	$2,12.10^{20}$	$2,12.10^{20}$
Sb	$5,54.10^{19}$	$5,49.10^{19}$
Bi	$2,88.10^{17}$	$3,0.10^{17}$
C (grafit)	$2,12.10^{18}$	$2,04.10^{18}$

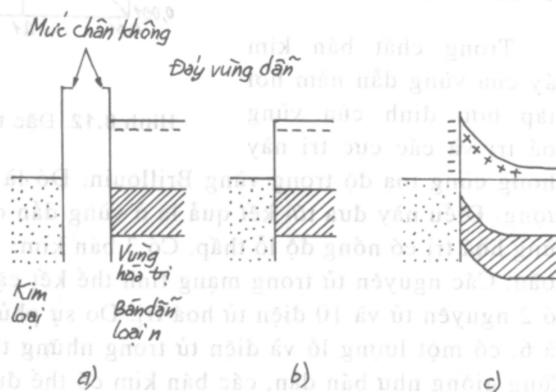
§10. BÁN DẪN VÔ ĐỊNH HÌNH

Các hợp kim bán dẫn thường là các hợp kim của các nguyên tố nhóm IV, V và VI. Trong các điều kiện chế tạo đặc biệt, như có tốc độ nguội cao, có thể thu được các hợp kim đó với cấu trúc vô định hình. Chúng giống như các bán dẫn riêng có độ linh động của hạt dẫn thấp. Cấu trúc vô định hình không có trật tự tuần hoàn do đó không có phản xạ Bragg. Chính vì vậy không thể hiểu tính chất của chúng bằng sơ đồ vùng năng lượng của tinh thể.

Có thể hiểu cấu trúc vùng năng lượng trong chất vô định hình cũng có tính trật tự gần, nghĩa là tại mỗi điểm có một sơ đồ vùng năng lượng riêng. Do đó đáy của vùng dẫn tại điểm này và đỉnh của vùng hoá trị tại điểm khác phủ nhau, nghĩa là tại điểm này điện tử trong vùng hóa trị có thể có năng lượng lớn hơn năng lượng điện tử dẫn tại điểm khác của mẫu. Độ linh động của hạt tải có liên quan đến kích hoạt nhiệt.

§11. HÀNG RÀO SCHOTTKY

Khi một bán dẫn được tiếp xúc với một kim loại thì trong bán dẫn hình thành một lớp hàng rào, nồng độ hạt tải giảm dần theo chiều rìa cách hàng rào đó. Lớp hàng rào này gọi là lớp nghèo hay lớp kiệt. Trên (hình 8.13) là sơ đồ tiếp xúc một bán dẫn loại n với kim loại. Mức Fermi của cả 2 bên được san bằng bởi sự khuếch tán điện tử từ vùng dẫn của kim loại tạo ra một lớp điện tích âm. Phương trình Poisson có dạng:



Hình 8.13. Tiếp xúc kim loại và bán dẫn n: a. Hàng rào giữa kim loại và bán dẫn chưa tiếp xúc; b. Ngay sau tiếp xúc; c. Cân bằng thiết lập của tiếp xúc.

$$\mathrm{div}\vec{D} = \frac{ne}{\varepsilon_o} \quad \text{(hệ SI)} \tag{8.15}$$

trong đó n là nồng độ donor, thế tĩnh điện được xác định bởi công thức: $\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{ne}{\varepsilon\varepsilon_o}$. Phương trình này có nghiệm là:

$$\varphi = -(ne/2\varepsilon\varepsilon_o)x^2 \tag{8.16}$$

x lấy phù hợp với phía rìa phải của hàng rào. Tiếp xúc tại - x_b và ở đây thế năng với phía phải hàng rào là - $e\varphi_0$. Từ đó bề dầy của hàng rào là:

$$x_b = (2\varepsilon\varepsilon_0|\varphi_0|/ne)^{1/2}$$

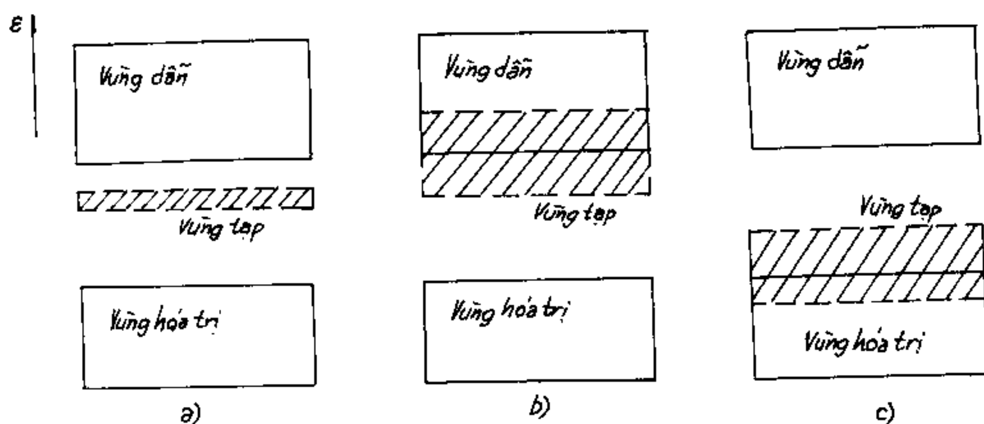
Với $\varepsilon = 16$, $e\varphi_0 = 0{,}5eV$, $n = 10^{16}$ cm^{-3} ta có $x_b = 0{,}3$ µm.

Đây là cách tính đơn giản đối với tiếp xúc Schottky. Vùng năng lượng bán dẫn uốn cong là vì mức Fermi giữa hai bên được san bằng. Tính chất chỉnh lưu với dòng $I = I_S(\exp\frac{eV}{k_B T} - 1)$ tương tự như chỉnh lưu p - n.

§12. BÁN DẪN SUY BIẾN

Khi nồng độ tạp cao gây ra lớp phủ của vùng tạp và vùng dẫn tạo ra vùng liên tục và mức Fermi cũng nằm trong vùng phủ đó. Vì vậy tính chất của bán dẫn suy biến khác với bán dẫn không suy biến, nó giống với kim loại (hình 8.14).

Vì nồng độ tạp cao nên sự tuần hoàn bị vi phạm mạnh và tương tác giữa các hạt khác đi, cho nên phải dùng đến phương pháp thống kê chứ không dùng phương trình sóng như trước được.



Hình 8.14. Bán dẫn suy biến:
a. Vùng tạp chưa phủ; b. Vùng tạp phủ vùng dẫn; c. Vùng tạp phủ vùng hoá trị.

Khi tính được nồng độ hạt dẫn ta có $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}$

với loại n: $\varepsilon_F - \varepsilon_c = \frac{\hbar^2}{2m_n}\left(\frac{3\pi^2 n}{V}\right)^{2/3}$; với loại p: $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_p}\left(\frac{3\pi^2 p}{V}\right)^{2/3}$

§13. CÁC HIỆU ỨNG NHIỆT

Xét một bán dẫn ở một nhiệt độ, khi có một điện trường tác động lên, nó có mật độ dòng J_q. Nếu dòng chỉ được điện tử tải thì mật độ dòng điện tích là:

$$j_q = n(-e)(-\mu_e)E = ne\mu_e E \qquad (8.17)$$

μ_e là độ linh động điện tử, năng lượng trung bình được điện tử tải tính theo mức Fermi μ:

$$(E_c - \mu) + \frac{3}{2}k_B T \qquad (8.18)$$

Nếu E_c là năng lượng tại đáy vùng dẫn, ta dựa vào năng lượng với mức Fermi vì các vật dẫn khác nhau trong tiếp xúc có cùng mức Fermi. Dòng năng lượng kèm theo dòng điện tích là:

$$j_U = n(E_c - \mu + \frac{3}{2}k_B T)(-\mu_e E) \qquad (8.19)$$

Hệ số Peltier Π được xác định theo hệ thức $j_U = \Pi j_q$. Đối với điện tử chia hai vế (8.19) và (8.17) có:

$$\Pi_e = -(E_c - \mu + \frac{3}{2}k_B T)/e \qquad (8.20)$$

và nó có giá trị âm vì dòng năng lượng ngược dấu với dòng điện tích.

Đối với lỗ:

$$j_q = pe\mu_h E; \;\; j_U = p(\mu - E_v + \frac{3}{2}k_B T)\mu_h E \qquad (8.21)$$

trong đó E_V là năng lượng tại đỉnh vùng hoá trị.

$$\Pi_h = (\mu - E_v + \frac{3}{2}k_B T)/e \qquad (8.22)$$

có giá trị dương.

Phương trình (8.20), (8.22) là kết quả của lý thuyết vận tốc cuốn đơn giản; xử lý bằng phương trình động Boltzmann cho kết quả số khác nhau.

Công suất nhiệt điện động tuyệt đối Q được xác định từ điện trường mạch hở tạo bởi gradien nhiệt độ:

$$E = Q\,\mathrm{grad}T$$

Hệ số Peltier Π liên hệ với công suất nhiệt điện động Q bởi: $\Pi = QT$.

Đó là hệ thức Kelvin nổi tiếng trong nhiệt động không thuận nghịch.

Chương IX

TÍNH SIÊU DẪN

MỞ ĐẦU

Năm 1911 Kamerlingh Onnes đã phát hiện rằng khi làm lạnh Hg đến 4,2K điện trở của nó giảm đột ngột tới 0. Sau đó 3 năm người ta đã sản xuất được He lỏng. Ở nhiệt độ thấp của He lỏng một số kim loại đã chuyển sang trạng thái siêu dẫn, tức trạng thái điện trở bằng 0. Thực nghiệm cho thấy đối với mỗi vật liệu tồn tại một nhiệt độ T_C là ranh giới giữa hai trạng thái dẫn và siêu dẫn gọi là nhiệt độ chuyển pha hay nhiệt độ tới hạn.

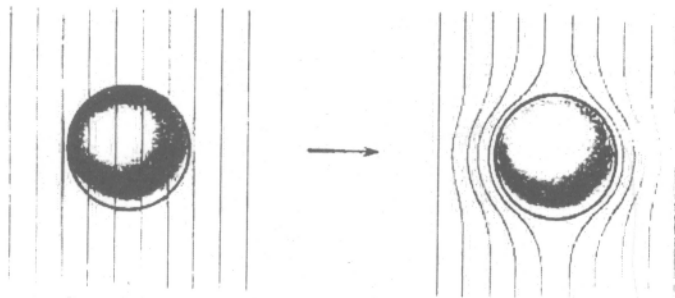
§1. CÁC KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

1.1. Thí nghiệm với từ trường

Bằng phương pháp cộng hưởng từ File và Mills đã cho thấy dòng siêu dẫn trong $Nb_{0,75}Zr_{0,25}$ suy giảm theo thời gian rất ít, nó có thể tồn tại tới hơn 100000 năm.

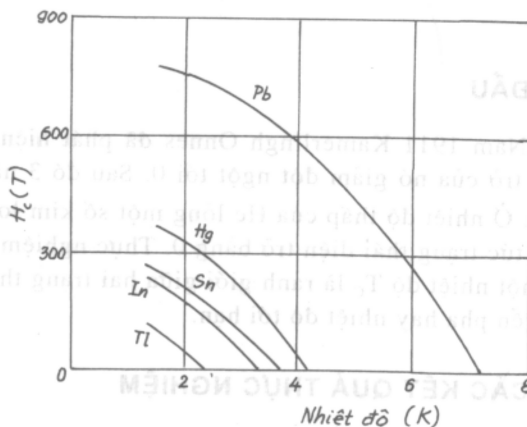
Vật liệu ở trạng thái siêu dẫn, gọi tắt là siêu dẫn, có những tính chất đặc biệt trong từ trường. Điều này thể hiện qua các hiện tượng sau:

Hiệu ứng Meissner: Năm 1933 nhà bác học Đức Meissner cho thấy các siêu dẫn là các chất nghịch từ lý tưởng. Ở nhiệt độ $T > T_C$ từ thông vẫn tồn tại trong mẫu, nhưng khi $T < T_C$ mẫu ở trạng thái siêu dẫn thì từ thông bị bật khỏi mẫu (hình 9.1). Từ trường yếu không gây được cảm ứng từ trong siêu dẫn. Có thể nói tính chất đó của siêu dẫn giống như của các tinh thể khí trơ. Điều này cho phép nghĩ đến trạng thái điện tử kết cặp trong siêu dẫn mà Bardeen, Cooper và Schrieffer đưa ra sau này vào năm 1957.



Hình 9.1. Hiệu ứng Meissner:
a. Trạng thái dẫn thường; b. Trạng thái siêu dẫn.

Phá huỷ trạng thái siêu dẫn bằng từ trường: Nếu từ trường đủ lớn vượt qua giá trị tới hạn H_C nào đó thì trạng thái siêu dẫn bị phá huỷ. Nghĩa là tuy vẫn ở nhiệt độ thấp hơn T_C nhưng vật liệu đó đã trở về trạng thái dẫn bình thường. Thực nghiệm cho thấy đối với một siêu dẫn nhất định H_C phụ thuộc vào nhiệt độ (hình 9.2). H_C đạt giá trị lớn nhất tại 0K.



Hình 9.2. Sự phụ thuộc trạng thái siêu dẫn vào từ trường.

1.2. Các vật liệu siêu dẫn

Vật liệu siêu dẫn tìm thấy sớm đều là các kim loại trong bảng tuần hoàn và các hợp kim của chúng. Thông thường các kim loại ở trạng thái bình thường dẫn điện kém dễ tìm được T_C, còn các kim loại dẫn điện tốt và có hoá trị 1 như Na, K không tìm thấy trạng thái siêu dẫn ở nhiệt độ rất thấp ~ 10^{-1}K. Khi thêm một lượng nhỏ tạp vào vật liệu siêu dẫn, T_C nâng lên rõ rệt. Các kim loại thuộc sắt từ koặc hợp kim có chứa sắt từ không thấy tính siêu dẫn. Những nguyên tố có lớp 4f không điền đầy điện tử có thể trở thành siêu dẫn.

Trong kỹ thuật người ta cần các siêu dẫn có T_C cao gọi là siêu dẫn nhiệt độ cao. Đây chính là hợp chất có nguồn gốc từ các ôxyt. Ngày nay người ta đã đạt được nhiệt độ T_C tới 155K (bảng 9.1).

Vật liệu siêu dẫn nhiệt độ cao đã được ứng dụng trong việc chế tạo các nam châm điện mạnh.

Bảng 9.1

Một số số liệu về nhiệt độ tới hạn

Vật liệu SD	T_C (K)	Vật liệu SD nhiệt độ cao	Kí hiệu	T_C (K)
Al	1,18	$BaPb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$	BPBO	12
V	5,38	$La_{1,85}Ba_{0,15}CuO_4$	LBCO	36
Nb	9,2	$YBa_2Cu_3O_7$	YBCO	92
Ta	4,483	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	TBCO	120
Hg	4,1	$(CuO_2)_3Ca_2Ba_2O_2Tl_2O_2$	TBCCO	122
Th	1,368	$Bi_2O_3SrCO_3CaCO_3$	BSCCO	155
Nb_3Sn	18,05			
La_3In	10,4			

1.3. Hiệu ứng Meissner

Với từ trường ngoài $B_a \neq 0$, bên trong mẫu siêu dẫn B = 0. Đối với mẫu có kích thước nhỏ ta có:

$$B = B_a + \mu_0 M = 0 \text{ trong hệ SI, hay } \frac{M}{B_a} = -\frac{1}{\mu_0} = -\varepsilon_0 c^2 \quad (9.1)$$

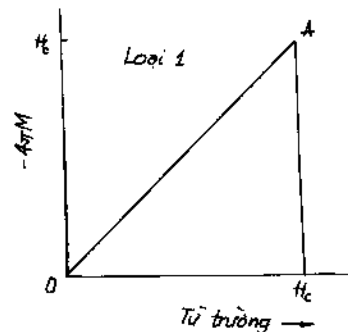
Có thể xem xét kết quả này từ thực tế là điện trở của siêu dẫn bằng 0. Từ định luật Ohm ta có: $\vec{E} = \rho\vec{J}$ Nếu $\rho \to 0$ thì $\vec{E} \to 0$. Từ phương trình Maxwell ta có $\frac{d\vec{B}}{dt} \sim \text{rot}\vec{E}$ do đó khi ρ = 0 thì $\frac{d\vec{B}}{dt} = 0$.

Nghĩa là từ thông trong vật liệu siêu dẫn không đổi khi chuyển pha sang siêu dẫn. Kết quả này ngược lại hiệu ứng Meissner. Vì vậy hai tính chất điện trở bằng 0 và nghịch từ là tách biệt nhau.

Dựa vào hiệu ứng Meissner người ta chia vật liệu siêu dẫn thành hai loại:

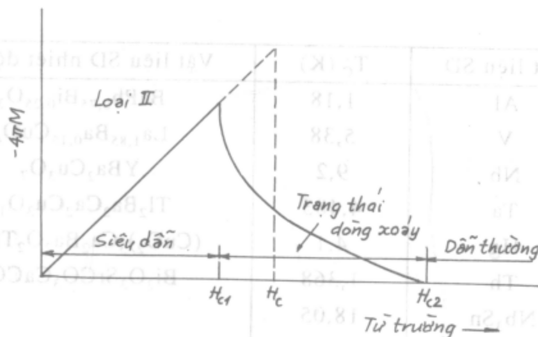
1. *Siêu dẫn loại I* hay siêu dẫn mềm là các kim loại tinh khiết có H_C thấp. Trên hình 9.3 cho thấy sự phụ thuộc $B_a = -\mu_0 M$ là tuyến tính và thuận nghịch trong giới hạn $H < H_C$. Trạng thái siêu dẫn giới hạn trong tam giác OAH_C. Siêu dẫn loại I không dùng làm nam châm điện được.

2. *Siêu dẫn loại II*: Thường là các hợp kim hoặc kim loại chuyển tiếp ở trạng thái dẫn thường có điện trở suất lớn, bước chạy

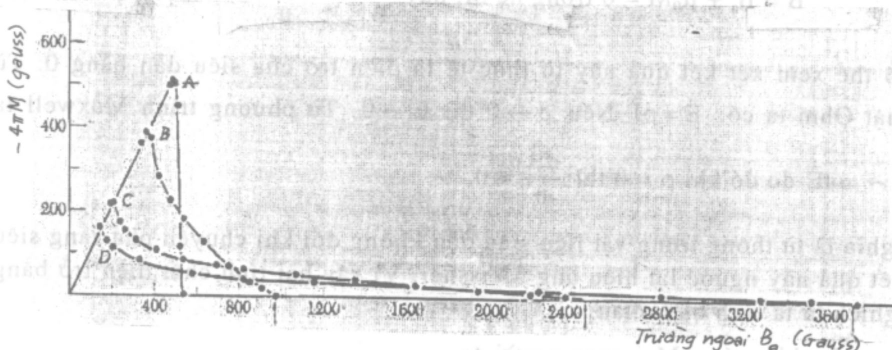


Hình 9.3. Siêu dẫn loại I.

tự do của điện tử nhỏ. Siêu dẫn loại II không có một giá trị H_C rõ ràng, giữa trạng thái siêu dẫn và trạng thái bình thường tồn tại một trạng thái trung gian, đó là trạng thái dòng xoáy. Trên hình 9.4 cho thấy tồn tại hai giá trị trường tới hạn H_{C1} và H_{C2}. Ở trạng thái dòng xoáy giữa H_{C1} và H_{C2} hiệu ứng Meissner xảy ra không hoàn toàn. Có thể nhận được siêu dẫn loại II bằng cách pha tạp vào siêu dẫn loại I. Giá trị H_C sẽ nằm giữa H_{C1} và H_{C2}. Khoảng cách giữa H_{C1} và H_{C2} phụ thuộc vào nồng độ pha tạp. Giá trị H_{C2} có thể lớn hơn H_C tới hàng trăm lần. Hợp kim của Al, Nb và Ge có giá trị H_{C2} tới 41 Tesla, còn của $PbMo_6S_8$ tới 54 Tesla. Siêu dẫn loại II sẽ là vật liệu cho những nam châm siêu mạnh. Trên hình 9.5 cho thấy ảnh hưởng của pha tạp lên H_{C2}.



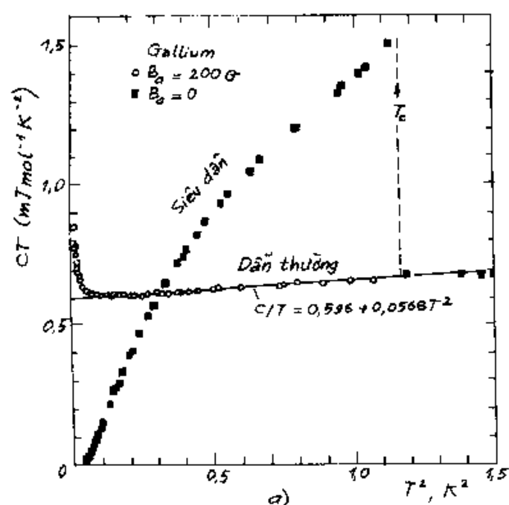
Hình 9.4. Siêu dẫn loại II.

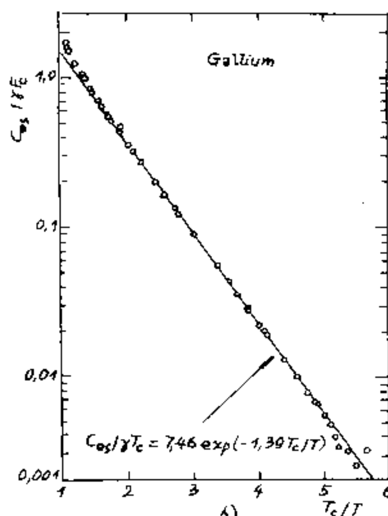


Hình 9.5. Đường cong từ hoá của Pb và hợp kim Pb - In ở 4,2K.
A - Pb; B - Pb + 2,08%In; C - Pb + 8,23%In; D - Pb + 20,4%In [1].

1.4. Nghiên cứu nhiệt dung của siêu dẫn

Trong tất cả các siêu dẫn entropy giảm khi làm lạnh xuống dưới T_C. Điều đó chứng tỏ trạng thái siêu dẫn có trật tự hơn trạng thái bình thường. Nghiên cứu về năng lượng tự do cũng cho kết quả tương tự. Từ mô hình khí điện tử tự do và phonon cho thấy ở trạng thái bình thường sự phụ thuộc tỷ số $\frac{C}{T}$ vào T^2 là tuyến tính. Ở trạng thái siêu dẫn C phụ thuộc vào nhiệt độ theo hàm mũ exp(- 1/T). Kết quả đo đối với Ga đã chứng minh điều đó (hình 9.6 và hình 9.7).





Hình 9.6. Nhiệt dung của Ga ở trạng thái siêu dẫn và trạng thái bình thường.

Hình 9.7. Phụ thuộc $C_{el}/\gamma T_C = 7,46\exp(-1,39T_C/T)$ của Gali.

Sự phụ thuộc dạng hàm mũ của C vào T có ý nghĩa tương đồng với hàm hạt dẫn nội trong bán dẫn. Nghĩa là có thể nghĩ tới một *khe năng lượng* đối với các điện tử trong trạng thái siêu dẫn. Đến đây ta cần phân biệt: điện tử trong vật dẫn thông thường được gọi là điện tử nhiệt, còn trong trạng thái siêu dẫn gọi là điện tử siêu dẫn. Tính chất và cơ chế hình thành các điện tử siêu dẫn sẽ được xem xét trong lý thuyết siêu dẫn của Bardeen - Couper - Schrieffergọi tắt là lý thuyết BCS về điện tử kết cặp.

Các thí nghiệm hấp thụ sóng dải hồng ngoại cũng minh chứng cho khe năng lượng, vì khi năng lượng của photon $\varepsilon \geq \hbar\omega_g$ nào đó thì sự hấp thụ của siêu dẫn tăng đột ngột do các điện tử nhiệt vượt khe năng lượng.

1.5. Hiệu ứng đồng vị

Nhiều nghiên cứu cho thấy nhiệt độ tới hạn T_C phụ thuộc vào thành phần đồng vị trong siêu dẫn nghĩa là phụ thuộc vào nguyên tử lượng trung bình. Ví dụ đối với Hg khi khối lượng M trung bình từ 199,5 đến 203,4 (ngtkl) thì T_C biến đổi từ 4,185K đến 4,146K. Khi trộn lẫn các đồng vị của cùng một nguyên tố T_C thay đổi rất rõ. Từ kết quả thực nghiệm thu được:

$$M^{\alpha}.T_C = \text{const} \qquad (9.2)$$

(9.2) đúng với mọi nguyên tố. Từ hiệu ứng này cho thấy tương tác giữa dao động mạng và điện tử đóng vai trò quan trọng. Không quan sát thấy nguyên nhân nào khác của số notron trong hạt nhân ngoài ảnh hưởng về khối lượng.

Mô hình BCS cho kết quả:

$$T_c \sim \theta_D \sim M^{-\frac{1}{2}} \qquad (9.3)$$

Như vậy trong (9.2) có α = 1/2, nhưng các tính toán dựa vào tương tác Coulomb giữa các điện tích cho thấy α không phải là hằng số. Các giá trị thực nghiệm về đo α được trình bày trong bảng 9.2.

Bảng 9.2

Giá trị α trong $M^{\alpha}.T_C$ = const; M là khối lượng đồng vị

Vật liệu	α	Vật liệu	α
Zn	0,45 ± 0,05	Ru	0,00 ± 0,05
Cd	0,32 ± 0,07	Os	0,15 ± 0,05
Sn	0,47 ± 0,02	Mo	0,33
Hg	0,50 ± 0,03	Nb_3Sn	0,08 ± 0,02
Pb	0,49 ± 0,02	Zr	0,00 ± 0,05

Riêng Ru và Zr không tuân theo hiệu ứng đồng vị, lý do là ở cấu trúc vùng năng lượng điện tử của các kim loại này.

§2. CÁC KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT

Trong mục này trình bày một số kết quả nghiên cứu theo các phương pháp khác nhau.

2.1. Nhiệt động học về chuyển pha siêu dẫn

Chuyển pha siêu dẫn là quá trình thuận nghịch giống như chuyển pha lỏng - khí. Hiệu ứng Meissner cũng có tính chất thuận nghịch. Do đó có thể ứng dụng phương pháp nhiệt động học và xác định giá trị entropy ở hai trạng thái cũng như hiệu số của chúng. Có thể áp dụng cho siêu dẫn loại I với giả thiết rằng các tính chất nhiệt ở trạng thái bình thường không phụ thuộc vào từ trường. Như vậy có thể dùng từ trường ngoài B_a để tạo trạng thái bình thường ở cùng nhiệt độ với trạng thái siêu dẫn và đo nhiệt dung $C_N(B)$ và $C_N(0)$ của hai trạng thái đó.

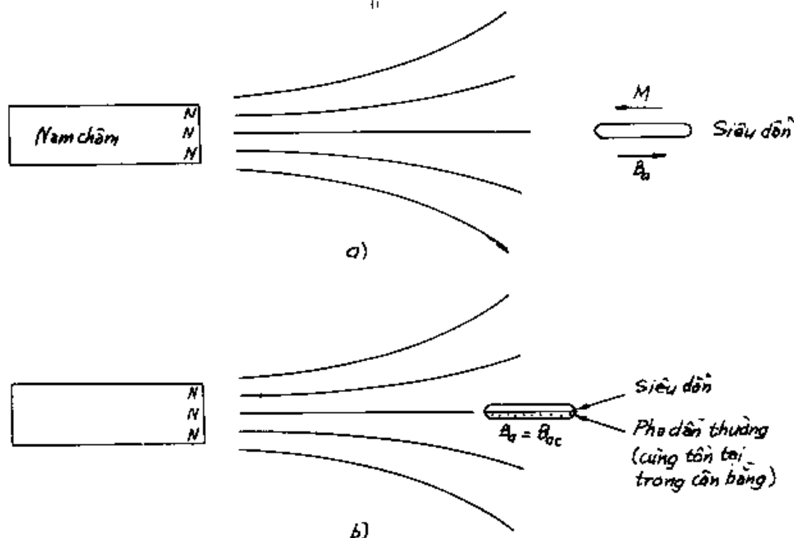
Theo hiệu ứng Meissner có $\vec{B} = \vec{B}_a + \mu_0\vec{M} = 0$ hay $\vec{M} = -\frac{B_a}{\mu_0}$. Ta giả thiết quá trình chuyển pha diễn ra như sau (hình 9.8):

• Khi mẫu siêu dẫn ở xa vô cùng đối với nam châm từ thông trong mẫu bằng 0 vì $B_a = 0$.

• Khi đưa mẫu lại gần nam châm, từ trường bên ngoài B_a tăng dần cho tới khi $B_a = B_{ac}$ thì mẫu từ trạng thái siêu dẫn chuyển sang trạng thái bình thường. Sự

thay đổi năng lượng trong mẫu có thể quy về năng lượng của từ trường cung cấp. Sự thay đổi mật độ năng lượng bằng công sinh ra để dịch chuyển một đơn vị thể tích mẫu:

$$W = -\int_0^{B_a} \vec{M} d\vec{B}_a \quad (9.4)$$



Hình 9.8. Hiệu ứng Meissner xảy ra hoàn toàn và từ thông trong mẫu bằng 0.

Phương trình nhiệt động học của quá trình này có dạng:

$$dU = TdS - \vec{M} d\vec{B}_a \quad (9.5)$$

trong đó S là entropy, phương trình này suy từ dU = dQ + dA. Thay (9.1) vào (9.5) ta có:

$$dU_S = TdS + \frac{1}{\mu_0} B_a dB_a \quad \text{trong hệ SI} \quad (9.6)$$

Chỉ số S chỉ trạng thái siêu dẫn, N chỉ trạng thái dẫn thường.

Tại 0K có TdS = 0 và phần tăng của mật độ năng lượng trong siêu dẫn do từ vùng ngoài từ trường vào vùng có từ trường B_a, sau khi lấy tích phân (9.6) là:

$$\Delta F_S = \Delta U_S = U_S(B_a) - U_S(0) = \frac{1}{2\mu_0} B_a^2 \quad (9.7)$$

Nếu mẫu là kim loại phi từ, có thể coi ở trạng thái bình thường nội năng của nó không phụ thuộc vào B_a vì M = 0.

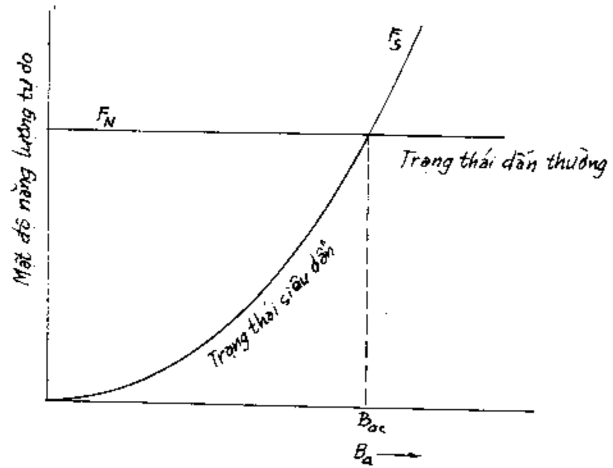
Nên: $$U_N(B_a) = U_N(0) \quad (9.8)$$

Khi đạt giá trị B_{aC} mẫu cũng trở về trạng thái bình thường, vậy có thể viết:

$$\Delta F = \Delta U = U_N(0) - U_S(0)$$

$$= \frac{1}{2\mu_0} B_a^2 \qquad (9.9)$$

Kết quả này phù hợp với thực nghiệm. Trên hình 9.9 cho thấy sự phụ thuộc của mật độ năng lượng siêu dẫn vào từ trường ngoài tại $T < T_C$. Khi đạt giá trị B_{aC} nó trở về giá trị của mẫu thường.



Hình 9.9. Hàm mật độ năng lượng $F_S(T, B_a)$ =

$F_S(T, B_a) = F_S(T, 0) + \frac{1}{2\mu} B_a^2$ tại $T < T_C$

2.2. Phương trình London

Khi giải thích hiệu ứng Meissner ta lấy độ từ hoá $\chi = -1/4\pi$ trong hệ CGS hay $\chi = -1$ trong hệ SI. Các giá trị này quá xa thực tế vì nó không giải thích được các hiệu ứng từ thông trong màng mỏng. Người ta đã dùng cách biến điệu định luật Ohm để giải thích hiệu ứng Meissner. Định luật Ohm trong trạng thái dẫn thường có dạng: $\vec{J} = \sigma\vec{E}$ ta biến điệu phương trình này để mô tả cả dẫn điện, cả hiệu ứng Meissner ở trạng thái siêu dẫn.

Giả thiết ở trạng thái siêu dẫn mật độ dòng tỷ lệ với vectơ thế $\vec{A}$ của từ trường định xứ. Hệ số tỷ lệ được lấy là $-\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2}$ trong hệ SI, còn trong hệ CGS là $-\frac{c}{4\pi\lambda_L^2}$, trong đó c là vận tốc ánh sáng, λ_L có thứ nguyên là chiều dài được gọi là độ sâu xâm nhập London. Vậy:

$$\vec{J} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2}\vec{A} \qquad (9.10)$$

Phương trình này được gọi là phương trình London. Để đi đến hiệu ứng Meissner cần xem xét tính chất của thế $\vec{A}$. $\vec{A}$ có trong phương trình Schrödinger cùng với động lượng $\vec{P}$. $\vec{A}$ liên hệ với từ trường $\vec{B}$ theo:

$$\vec{B} = \text{rot}\vec{A} \qquad (9.11)$$

Thay (9.11) vào (9.10) ta có:

$$\text{rot}\vec{J} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2}\vec{B} \quad (9.12)$$

Từ phương trình Maxwell $\text{rot}\vec{B} = \mu_0\vec{J}$ và (9.12) ta có:

$$\text{rot}(\text{rot}\vec{B}) = -\nabla^2\vec{B} = \mu_0\text{rot}\vec{J} \quad (9.13)$$

Từ (9.12) và (9.13) có phương trình đối với siêu dẫn:

$$\nabla^2\vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2}\vec{B} \quad (9.14)$$

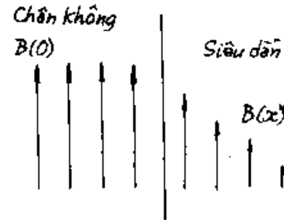
(9.14) giải thích được hiệu ứng Meissner, nó không cho nghiệm B không đổi trong không gian, nghĩa là từ trường không tồn tại trong siêu dẫn.

Nói một cách khác $\vec{B}(\vec{r}) = \vec{B}_0 = \text{const}$ không là nghiệm của phương trình London trừ khi $\vec{B}_0 = 0$. Kết quả này là do $\nabla^2\vec{B}$ luôn bằng không, còn $\frac{1}{\lambda_L^2}\vec{B} = 0$ chỉ khi $\vec{B}_0 = 0$. Lưu ý các phương trình đều trong hệ SI, trong một số tài liệu người ta kí hiệu *rot* (rotation) bằng *curl* (curlicue) đều có nghĩa là dòng xoáy.

Trong trường hợp từ trường $\vec{B}_0$ tác dụng lên mặt siêu dẫn vô hạn (hình 9.10), nếu giá trị từ trường trên bề mặt là B(0) thì bên trong siêu dẫn là:

$$B(x) = B(0).\exp(-x/\lambda_L)$$

λ_L cỡ 500 Å - độ sâu xâm nhập London.



Hình 9.10. Tác dụng từ trường lên mặt siêu dẫn vô hạn. Từ trường giảm theo hàm mũ.

Độ sâu xâm nhập London: Để xác định λ_L có thể làm một số biến đổi sau; mật độ dòng $\vec{J} = nq\vec{v}$ trong đó n là nồng độ, q - điện tích, $\vec{v}$ - vận tốc hạt dẫn. $\vec{v}$ phải đáp ứng toán tử động lượng $\vec{P}$ trong Haminton:

$$\vec{P} = m\vec{v} + q\vec{A} \quad \text{hay} \quad \vec{v} = \frac{1}{m}(\vec{P} - q\vec{A})$$

Thay $\vec{v}$ vào $\vec{J}$ có:

$$\vec{J} = \frac{nq}{m}\vec{P} - \frac{nq^2}{m}\vec{A} \quad (9.15)$$

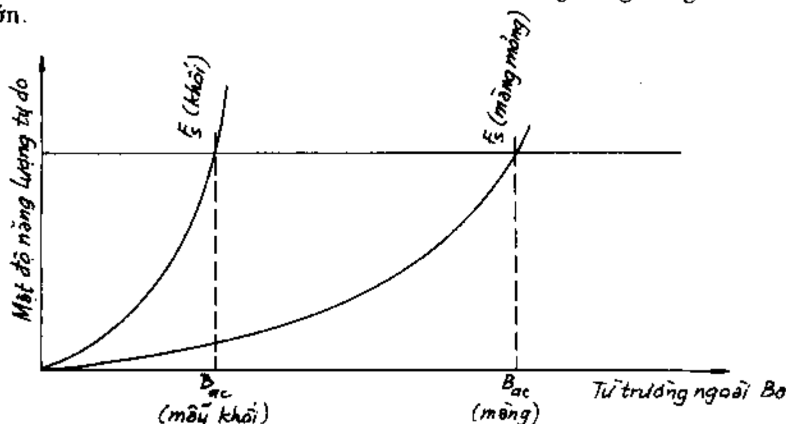
Ở trạng thái siêu dẫn $\vec{P} = 0$ nên: $\vec{J} = -\frac{nq^2}{m}\vec{A}$ (9.16)

Kết hợp (9.10) và (9.16) có:

$$\lambda_L = \frac{m}{\mu_0 n q^2} \qquad (9.17)$$

Nếu lấy điện tích hạt dẫn là q = - 2e của điện tử kết cặp, n = 1/2 nồng độ điện tử, khối lượng $m = 2m_e$, thì $\lambda_L = 500\ \mathring{A}$.

Hiệu ứng màng mỏng: Nếu mẫu siêu dẫn là màng mỏng có bề dầy nhỏ hơn λ_L đáng kể, thì màng sẽ trở thành đồng đều và hiệu ứng Meissner thể hiện không đầy đủ trong màng. Trong trường hợp này trường cảm ứng nhỏ hơn B_a và đóng góp của B_a vào mật độ năng lượng nhỏ hơn đối với mẫu khối và phương trình (9.7) không còn đúng nữa (hình 9.11). Từ khảo sát các màng mỏng siêu dẫn, từ trường tới hạn H_C của màng mỏng lớn hơn nhiều. Nếu ta dùng nhiều màng song song sẽ thu được H_C cực kỳ lớn.



Hình 9.11. Sự phụ thuộc mật độ năng lượng của siêu dẫn vào từ trường ngoài.

Độ dài kết hợp: Cũng như chiều sâu xâm nhập London λ_L, độ dài kết hợp ξ là một thông số quan trọng của siêu dẫn. Có thể định nghĩa độ dài kết hợp là giá trị tính khoảng cách mà ở đó nồng độ điện tử siêu dẫn hay khe năng lượng không thay đổi dưới tác dụng của từ trường thay đổi trong không gian. Từ phương trình London (9.10) chiều sâu xâm nhập London λ_L là mức độ giới hạn, trên đó ta lấy trung bình của $\vec{A}$ để nhận được $\vec{J}$.

Bất cứ sự thay đổi nào trong không gian của trạng thái hệ điện tử đều dẫn đến động năng dư. Cần hạn chế sự thay đổi trong không gian của $\vec{J}(\vec{r})$ sao cho năng lượng phụ thêm phải nhỏ hơn năng lượng làm ổn định của trạng thái siêu dẫn.

Ở trạng thái bình thường mức năng lượng đặc trưng là mức Fermi, chuyển sang siêu dẫn mức Fermi chẻ thành 2 mức đỉnh và đáy khe năng lượng. Như vậy mức năng lượng vẫn phụ thuộc vào hàm riêng trong lời giải của phương trình Schrödinger. Độ dài kết hợp ξ sẽ được thể hiện trong hàm sóng dưới dạng nghịch đảo của véctơ sóng. Giả sử ψ(x) = exp(ikx) là hàm sóng phẳng thì ở trạng thái kích thích hàm này phải được thay bằng hàm sóng bị biến điệu mạnh:

$$\varphi(x) = 2^{-\frac{1}{2}}(e^{i(k+q)x} + e^{ikx}) \quad (9.18)$$

Mật độ xác suất trong trường hợp này:

$$\varphi^*\varphi = \frac{1}{2}(e^{-i(k+q)x} + e^{-ikx}).(e^{i(k+q)x} + e^{ikx})$$

$$= \frac{1}{2}(2 + e^{-iqx} + e^{-iqx}) = 1 + \cos(qx) \quad (9.19)$$

(9.19) cho thấy sự biến điệu của hàm sóng phụ thuộc vào phần phụ thêm q của véctơ sóng.

Động năng tính theo mật độ xác suất đã biến điệu:

$$\int dx\varphi^*(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2})\varphi = \frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{2m}\left[(k+q)^2 + k^2\right] \approx \frac{\hbar^2}{2m}k^2 + \frac{\hbar^2}{2m}kq \quad (9.20)$$

Trong phép tính trên ta bỏ qua q^2 vì $q << k$. Như vậy do biến điệu nên phần thêm vào năng lượng là $\frac{\hbar^2}{2m}kq$. Nếu số thêm này lớn hơn bề rộng của khe năng lượng E_g tức là năng lượng làm ổn định trạng thái siêu dẫn, thì trạng thái siêu dẫn bị phá vỡ. Giá trị tới hạn q_0 của phần biến điệu véc tơ sóng được xác định qua hệ thức: $\frac{\hbar^2}{2m}k_F q_0 = E_g$ và $q_0 = E_g\frac{2m}{\hbar^2 k_F}$ trong đó q_0 là giá trị véctơ trong không gian nghịch. Trong không gian thuận ta có: $\xi_0 = \frac{2\pi}{q_0}$, vậy:

$$\xi_0 = \frac{2\pi\hbar^2 k_F}{2mE_g} = \frac{2\pi\hbar v_F}{E_g} \quad (9.21)$$

ξ_0 được gọi là độ dài kết hợp, trong đó v_F là vận tốc Fermi. Lý thuyết BCS cho kết quả $\xi_0 = \frac{2\hbar v_F}{\pi E_g}$.

Giá trị ξ_0 của siêu dẫn thuần đối với các kim loại tinh khiết là khác nhau, đạt cỡ 10^{-4} đến 10^{-6} cm, còn λ_L cỡ 10^{-5} đến 10^{-6} cm. Khi có pha tạp ξ giảm, siêu dẫn đã trở thành siêu dẫn loại II.

Độ dài kết hợp xuất hiện lần đầu trong các phương trình của Landau - Ginzburg mô tả lớp chuyển tiếp của tiếp xúc dẫn thường - siêu dẫn. Lý thuyết cho thấy ξ và λ phụ thuộc vào bước chạy tự do l của điện tử ở trạng thái dẫn thường. Trong trường hợp nồng độ pha tạp cao l nhỏ, ta có $\xi \approx (\xi_0 l)^{1/2}$ và $\lambda \approx \lambda_L(\xi_0/l)^{1/2}$ như vậy $\lambda/\xi \approx \lambda_L/l$.

Tỷ số λ/ξ thường được thể hiện qua κ, trong đó $H_{C2} = (\lambda/\xi)H_C = \kappa.H_C$ và $(H_{C1}H_{C2})^{1/2} \approx H_C$.

§3. LÝ THUYẾT BCS VỀ SIÊU DẪN

Cơ sở lý thuyết lượng tử siêu dẫn được Bardeen, Cooper và Schrieffer xây dựng năm 1957. Thành quả của lý thuyết này gồm:

1. Tương tác hút giữa các điện tử có thể dẫn tới trạng thái cơ bản tách khỏi trạng thái kích thích bởi khe năng lượng. Trường tới hạn, tính chất nhiệt và phần lớn các tính chất điện từ là hệ quả của khe năng lượng (trong các trường hợp đặc biệt, siêu dẫn có thể xảy ra không cần khe năng lượng).

2. Tương tác *điện tử - mạng - điện tử* dẫn đến khe năng lượng có độ lớn quan sát được. Tương tác không trực tiếp xảy ra khi điện tử tương tác với mạng và làm mạng biến dạng. Điện tử thứ hai chuyển động tiếp theo vào chỗ biến dạng đó vì năng lượng đòi hỏi thấp hơn. Như vậy điện tử thứ hai tương tác với điện tử thứ nhất nhờ biến dạng của mạng.

3. Chiều sâu xâm nhập λ và độ dài kết hợp ξ nổi lên như hệ quả tự nhiên của lý thuyết BCS. Phương trình London thu được đối với từ trường biến đổi chậm trong không gian. Như vậy hiện tượng trung tâm trong siêu dẫn là hiệu ứng Meissner thu được một cách tự nhiên.

4. Tiêu chuẩn đối với nhiệt độ chuyển pha của một nguyên tố hay hợp kim đòi hỏi mật độ điện tử của các trạng thái $D(\varepsilon_F)$ một spin tại mức Fermi và có tương tác *điện tử - mạng* U. Tương tác này có thể được xác định bằng cách đo điện trở suất vì điện trở suất tại nhiệt độ phòng là mức độ đánh giá tương tác *điện tử - phonon*. Đối với $UD(\varepsilon_F) << 1$ lý thuyết BCS dự đoán:

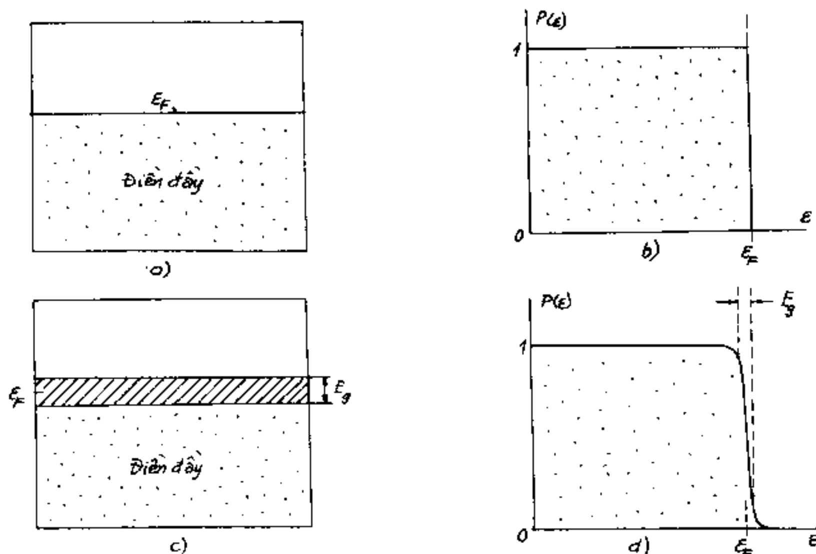
$$T_C = 1,14\theta.\exp[-1/UD(\varepsilon_F)] \qquad (9.22)$$

trong đó θ là nhiệt độ Debye và U - tương tác hút. Kết quả T_C phù hợp với thực nghiệm chí ít là định tính. Có một nghịch lý là điện trở suất ở nhiệt độ phòng càng cao thì tương tác hút càng cao và như vậy kim loại dễ trở thành siêu dẫn hơn khi làm lạnh.

5. Từ thông qua vòng siêu dẫn được lượng tử hoá và có giá trị nguyên lần của fluxoid $\Phi_0 = 2\pi\hbar/q \cong 2{,}0678.10^{-15}\,\text{Tesla}\,m^2$, đơn vị hữu hiệu của điện tích q là 2e chứ không phải là e. Trạng thái cơ bản trong lý thuyết BCS đòi hỏi các cặp điện tử, như vậy điện tích cặp 2e là kết quả của lý thuyết đó.

3.1. Trạng thái cơ bản trong lý thuyết BCS

Trạng thái cơ bản trong khí điện tử tự do không tương tác là cầu Fermi điền đầy, khi có kích thích điện tử từ mặt cầu nhảy lên trạng thái ngoài mặt cầu (hình 9.12 a, b).



Hình 9.12. Trạng thái cơ bản (a) và khả năng chiếm trạng thái cơ bản (b) của khí điện tử tự do không tương tác và của trạng thái cơ bản siêu dẫn BCS (c, d).

Lý thuyết BCS cho thấy khi có tương tác hấp dẫn giữa các điện tử, trạng thái cơ bản tách khỏi trạng thái bị kích thích thấp nhất một khoảng năng lượng hữu hạn E_g gọi là khe năng lượng (hình 9.12 c, d).

Trên hình 9.12 cho thấy ở trạng thái dẫn thường mức năng lượng cao nhất là mức Fermi ε_F và khả năng điền đầy các trạng thái của điện tử tự do $P(\varepsilon)$ bằng 1 khi $\varepsilon < \varepsilon_F$ và bằng 0 khi $\varepsilon > \varepsilon_F$. Trong trạng thái siêu dẫn tức đối với hệ điện tử siêu dẫn do tương tác hấp dẫn của các điện tử mức Fermi bị chẻ thành 2 mức bởi một khe năng lượng E_g khả năng điền đầy trạng thái có ở cả 2 mức cao hơn và thấp hơn mức Fermi. Rõ ràng rằng động năng trong trạng thái cơ bản BCS cao hơn của khí điện tử tự do, nhưng thế năng của trạng thái BCS lại thấp hơn do kết cặp điện tử. Càng nhiều điện tử kết cặp thì khe năng lượng E_g càng lớn.

Như vậy trạng thái BCS cũng giống như phân bố Fermi - Dirac ở một nhiệt độ T nào đó, nhưng nó khác với các trạng thái một hạt là sự điền đầy được thực hiện từng cặp một: Nếu trạng thái với véctơ sóng $\vec{k}\uparrow$ spin quay lên được điền đầy thì trạng thái với véctơ sóng $-\vec{k}\downarrow$ spin quay xuống cũng được điền đầy. Nếu trạng thái $\vec{k}\uparrow$ trống thì $-\vec{k}\downarrow$ cũng trống.

3.2. Lượng tử hoá từ thông trong vòng siêu dẫn

Đây là kết quả thứ năm đã nêu trên. Từ thông tổng cộng gồm từ thông bên ngoài và do chính dòng siêu dẫn gây ra đi qua vòng siêu dẫn có giá trị bội lần của

$\Phi_0 = 2\pi\hbar/q \cong 2{,}0678.10^{-15}$ Tesla m^2, trong đó q = 2e. Đây là một ví dụ về lượng tử hoá vĩ mô có thể thấy đối với 1 vòng dây hoặc ống dây. Để tìm giá trị Φ_0 người ta coi điện từ trường tương tự như trường của boson. Cường độ của điện trường có thể được xác định như hàm dao động $E(\vec{r})$, khi số photon lớn có thể tính mật độ năng lượng theo: $\dfrac{E(\vec{r})E^*(\vec{r})}{4\pi} = n(\vec{r})\hbar\omega$, trong đó $n(\vec{r})$ là mật độ photon tần số ω.

Điện trường biến thiên có thể được viết gần đúng dưới dạng bán cổ điển:

$$E(\vec{r}) = (4\pi\hbar\omega)^{1/2} n(\vec{r})^{1/2} e^{i\theta(\vec{r})} \quad \text{và} \quad E^*(\vec{r}) = (4\pi\hbar\omega)^{1/2} n(\vec{r})^{1/2} e^{-i\theta(\vec{r})}$$

trong đó $\theta(\vec{r})$ là pha của trường. Cũng có thể mô tả trường của dòng điện tử kết cặp tương tự như vậy. Nên nhớ rằng không áp dụng được đối với điện tử Fermi không tương tác.

Đầu tiên ta cần chứng minh rằng khí boson tích điện tuân theo phương trình London. Gọi $\psi(\vec{r})$ là hàm sóng của hạt tại 0K, n là 1/2 nồng độ điện tử trong vùng dẫn. Giả thiết là $n = \psi^*\psi = \text{const}$, ta có thể viết:

$$\psi = n^{1/2} e^{i\theta(\vec{r})}; \qquad \psi^*(\vec{r}) = n^{1/2} e^{-i\theta(\vec{r})} \tag{9.23}$$

Pha $\theta(\vec{r})$ là quan trọng đối với những gì mà nó tuân theo. Trong hệ SI thay c bằng 1 trong các phương trình. Trong mục 2.2 của chương này ta có vận tốc hạt:

$$\vec{v} = \frac{1}{m}(\vec{P} - q\vec{A}) = \frac{1}{m}(-i\hbar\nabla - q\vec{A})$$

Dòng hạt là:

$$\psi^*\vec{v}\psi = \frac{n}{m}(-i\hbar\nabla\theta - q\vec{A}) \tag{9.24}$$

Như vậy mật độ dòng là:

$$\vec{J} = q\,\psi^*\vec{v}\psi = \frac{nq}{m}(-i\hbar\nabla\theta - q\vec{A}) \tag{9.25}$$

lấy dòng xoáy (*rot*) hai vế (9.25) ta thu được phương trình London:

$$\text{rot}\vec{J} = \frac{nq}{m}\vec{B} \tag{9.26}$$

Đây chính là phương trình (9.12). Vì vậy các hằng số của chúng tuân theo (9.17).

Từ thông qua vòng siêu dẫn nằm bên trong một chu tuyến kín C ở đó cả từ thông $\vec{B} = 0$ và dòng $\vec{J} = 0$ (hình 9.13). Từ điều kiện bằng 0 của (9.25) có:

$$\hbar\nabla\theta = q\vec{A} \tag{9.27}$$

Lấy tích phân theo C có:

$$\oint_C \nabla\theta.dl = \theta_2 - \theta_1$$

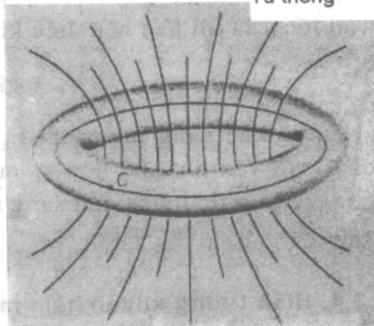
Trong gần đúng cổ điển có:

$$\theta_2 - \theta_1 = 2\pi s \qquad (9.28)$$

trong đó s là nguyên.

Theo định lý Stokes ta có:

$$\oint_C \vec{A}dl = \int_C rot\vec{A}.d\vec{\sigma} = \int_C \vec{B}.d\vec{\sigma} = \Phi \quad (9.29)$$



Hình 9.13. Chu tuyến kín lấy tích phân tích từ thông tổng cộng qua vòng dây bao gồm từ thông của trường ngoài và từ thông do chính vòng siêu dẫn gây ra.

Trong đó $d\vec{\sigma}$ là véctơ phần tử diện tích trên bề mặt giới hạn bởi C, Φ là từ thông qua vòng siêu dẫn. Từ (9.27), (9.28) và (9.29) ta có:

$$2\pi s\hbar = q\Phi \quad \text{hay} \quad \Phi = (2\pi\hbar / q)s \quad (9.30)$$

Thay q = - 2e ta tính được: $\Phi_0 = 2\pi\hbar / q \cong 2{,}0678.10^{-15}$ Tesla m^2 được gọi là Fluxoid và $\Phi = \Phi_{ext} + \Phi_{int} = s\Phi_0$.

Tất nhiên tính toán trên chỉ đúng khi từ thông ở mức chưa phá huỷ trạng thái siêu dẫn.

3.3. Dòng không tắt

Có nhiều cách giải thích dòng không tắt trong siêu dẫn. Cách giải thích đơn giản hơn cả là của Landau. Cách này chỉ áp dụng cho các siêu dẫn có khe năng lượng.

Xét mạng tinh thể có khối lượng chung M với sai hỏng nào đó như phonon hay tạp. Coi hệ điện tử đứng yên và có thể hiểu dòng siêu dẫn như chuyển động của mạng với vận tốc $\vec{v}$ nào đó so với điện tử. Ma sát xuất hiện và làm giảm vận tốc chỉ trong trường hợp chuyển động tương đối như vậy gây ra các kích thích trong hệ điện tử. Trong quá trình va đập gây ra trạng thái kích thích với năng lượng E_k và động lượng $\hbar\vec{k}$. Từ định luật bảo toàn năng lượng và động lượng ta có:

$$\frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2}Mv'^2 + E_k$$

$$M\vec{v} = M\vec{v}' + \hbar\vec{k}$$

Từ hai đẳng thức trên rút ra:

$$0 = -\hbar\vec{k}\vec{v} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + E_k$$

Coi M $\rightarrow \infty$ có thể bỏ số hạng thứ 2 của biểu thức bên phải, giá trị nhỏ nhất của vận tốc v là tới hạn nếu điều kiện $E_k = \hbar k\bar{v}$ được thoả mãn. Vậy:

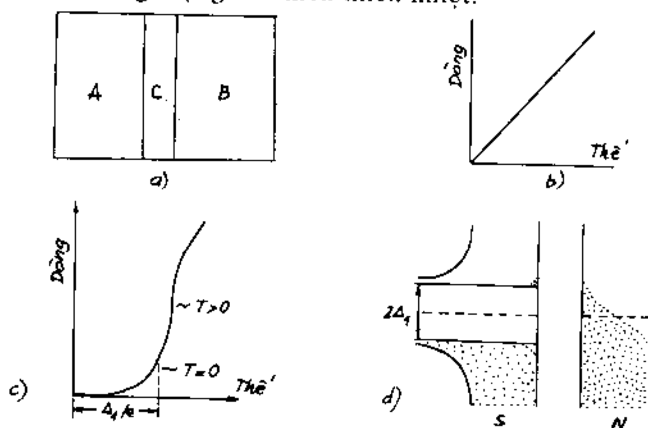
$$v_C = \text{giá trị cực tiểu } (E_k / \hbar k).$$

Nếu có khe năng lượng thì $E_k > 0$, do đó $v_C > 0$. Như vậy dòng siêu dẫn có thể chảy với vận tốc nhỏ hơn v_C mà không mất năng lượng để kích thích chuyển điện tử từ trạng thái siêu dẫn sang trạng thái bình thường. Giá trị mật độ dòng tới hạn rất cao.

3.4. Hiện tượng xuyên hầm một hạt

Xét hai kim loại A và B bị ngăn cách bởi điện môi C (hình 9.14a). Thông thường điện môi C là hàng rào ngăn cản dòng qua mặt tiếp xúc. Nhưng nếu bề dầy của C đạt cỡ 10 - 20Å thì có khả năng điện tử xuyên qua C. Hiện tượng này gọi là xuyên hầm, tức điện tử có thể xuyên qua hàng rào thế. Nếu hai kim loại ở trạng thái dẫn thường thì hệ thức giữa dòng và điện áp ở điện áp thấp tuân theo định luật Ohm (hình 9.14b). Giaever (1960) phát hiện rằng nếu một trong hai kim loại A, B ở trạng thái siêu dẫn thì phụ thuộc dòng - điện áp có dạng như trên hình 9.14c.

Trên hình 9.14d cho thấy mức điền đầy các trạng thái siêu dẫn và kim loại bình thường. Trong siêu dẫn có khe năng lượng, mức giữa khe trùng với mức Fermi ở 0K. Khi chưa đạt được thế $v = E_g/2e = \Delta/e$ thì vẫn chưa có dòng (dòng gần với 0). Khe năng lượng E_g ứng với mức phá vỡ của cặp điện tử trong siêu dẫn tương tự như việc tạo thành lỗ và hạt trong bán dẫn. Dòng bắt đầu có khi $ev = \Delta$. Ở nhiệt độ nhất định có dòng nhỏ thậm chí dưới điện áp thấp do điện tử của siêu dẫn nhảy qua khe năng lượng nhờ kích thích nhiệt.



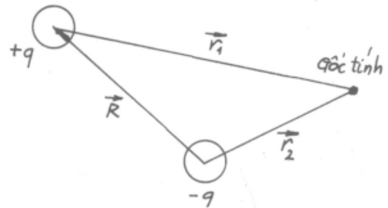
Hình 9.14. Hiện tượng xuyên hầm:

a. Tiếp xúc kim loại - điện môi - kim loại; b. Phụ thuộc dòng - điện áp nếu A và B là dẫn thường; c. Phụ thuộc dòng - điện áp nếu A hoặc B là siêu dẫn; d. Điền đầy trạng thái.

lấy trung bình theo thể tích của ô cơ bản tinh thể. Mô men lưỡng cực toàn phần (hình 10.1) được xác định bởi tổng các phân cực theo biểu thức:

$$\vec{p} = \sum q_n \vec{r}_n \qquad (10.1)$$

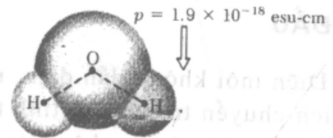
trong đó $\vec{r}_n$ là véctơ toạ độ mô tả vị trí điện tích q_n. Nếu hệ trung hoà về điện thì giá trị tổng này không phụ thuộc vào việc chọn gốc tọa độ của các véctơ $\vec{r}_n$.



Hình 10.1. Xác định mô men phân cực.

Mômen đipol của 2 điện tích ± q bằng: $\vec{p} = q\vec{r}_1 - q\vec{r}_2 = q\vec{R}$ và hướng từ điện tích âm sang điện tích dương.

Ví dụ: Phân tử nước H_2O (hình 10.2) có mômen đipol $\vec{p}$ không đổi. Véctơ mômen đipol hướng từ tâm của ion oxy O^{-2} tới đường thẳng nối tâm của các ion hydro H^+.



Hình 10.2. Đipol phân tử H_2O bằng $1{,}9.10^{-18}$ đơn vị điện tích - cm (trong hệ SI nhân với $\frac{1}{3}10^{11}$).

Điện trường tại điểm $\vec{r}$ tạo bởi lưỡng cực với mômen $\vec{p}$ có thể được mô tả dưới dạng bình thường trong tĩnh điện học:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{3.(\vec{p}\vec{r})\vec{r} - r^2\vec{p}}{4\pi\varepsilon_0 r^5} \text{(SI) hay } \vec{E}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{p}\vec{r})\vec{r} - r^2\vec{p}}{r^5} \text{(trong CGS)} \qquad (10.2)$$

Trên hình 10.3 cho thấy mỗi mômen phân cực $\vec{p}$ đều gây ra điện trường $\vec{E} = -\text{grad}\varphi$; $E_n = \frac{d\varphi}{dn}$.

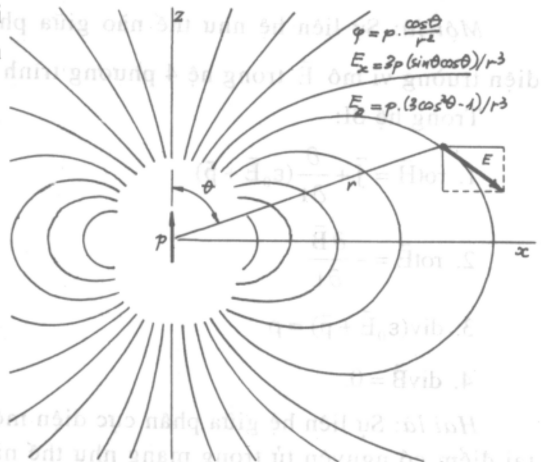
$$\varphi = p\frac{\cos\theta}{r^2};\ E_x = 3p\frac{\sin\theta\cos\theta}{r^3};$$

$$E_z = p\frac{(3\cos^2\theta - 1)}{r^3}$$

Khi $\theta = 0$; $E_x = E_y = 0$; $E_z = \frac{2p}{r^3}$

Khi $\theta = \frac{\pi}{2}$; $E_x = E_y = 0$; $E_z = -\frac{p}{r^3}$

(Khi đổi sang hệ SI nhân p với $1/4\pi\varepsilon_0$).



Hình 10.3. Đường sức của điện trường mô men lưỡng cực $\vec{p}$ hướng dọc theo trục z.

Chương X

CÁC TÍNH CHẤT CỦA ĐIỆN MÔI

MỞ ĐẦU

Điện môi không dẫn điện, như vậy trong điện môi không có các điện tích tự do dịch chuyển trong toàn tinh thể, các điện tích chỉ có thể xê dịch nhỏ quanh vị trí cân bằng và gây ra phân cực mà thôi. Ngoài ra còn phải để ý đến các điện tích bên ngoài và điện tích trên bề mặt mẫu. Trong chương này chúng ta sẽ nghiên cứu một số vấn đề sau:

• Sự liên hệ giữa điện trường bên ngoài và điện trường địa phương bên trong tác dụng lên nguyên tử trong tinh thể điện môi.

• Hệ số phân cực của các nguyên tử, phân tử và cả tinh thể trong các trường tĩnh và trong trường xoay chiều tần số cao.

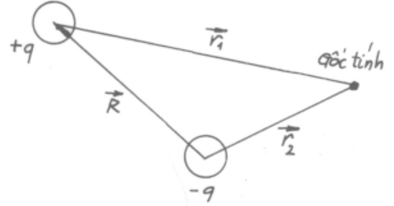
Việc nghiên cứu điện trường trong điện môi sẽ giải thích được 2 vấn đề sau:

Một là: Sự liên hệ như thế nào giữa phân cực điện môi $\vec{p}$ của vật liệu với điện trường vĩ mô $\vec{E}$ trong hệ 4 phương trình Maxwell sau:

Trong hệ SI:	Trong hệ CGS:
1. $\text{rot}\vec{H} = \vec{j} + \dfrac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_0\vec{E} + \vec{p})$	1. $\text{rot}\vec{H} = \dfrac{4\pi}{c}\vec{j} + \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial}{\partial t}(\vec{E} + 4\pi\vec{p})$
2. $\text{rot}\vec{E} = -\dfrac{\partial\vec{B}}{\partial t}$	2. $\text{rot}\vec{E} = -\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial\vec{B}}{\partial t}$
3. $\text{div}(\varepsilon_0\vec{E} + \vec{p}) = \rho$	3. $\text{div}(\vec{E} + 4\pi\vec{p}) = 4\pi\rho$
4. $\text{div}\vec{B} = 0.$	4. $\text{div}\vec{B} = 0$

Hai là: Sự liên hệ giữa phân cực điện môi và điện trường địa phương tác dụng tại điểm có nguyên tử trong mạng như thế nào? Chính trường địa phương này xác định giá trị của mô men lưỡng cực của nguyên tử và độ phân cực. Phân cực $\vec{p}$ được xác định như *mô men dipol (hay mô men lưỡng cực) của đơn vị thể tích* được

lấy trung bình theo thể tích của ô cơ bản tinh thể. Mô men lưỡng cực toàn phần (hình 10.1) được xác định bởi tổng các phân cực theo biểu thức:



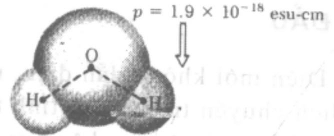
Hình 10.1. Xác định mô men phân cực

$$\vec{p} = \sum q_n \vec{r}_n \qquad (10.1)$$

trong đó $\vec{r}_n$ là véctơ toạ độ mô tả vị trí điện tích q_n. Nếu hệ trung hoà về điện thì giá trị tổng này không phụ thuộc vào việc chọn gốc tọa độ của các véctơ $\vec{r}_n$.

Mômen đipol của 2 điện tích ± q bằng: $\vec{p} = q\vec{r}_1 - q\vec{r}_2 = q\vec{R}$ và hướng từ điện tích âm sang điện tích dương.

Ví dụ: Phân tử nước H_2O (hình 10.2) có mômen đipol $\vec{p}$ không đổi. Véctơ mômen đipol hướng từ tâm của ion oxy O^{-2} tới đường thẳng nối tâm của các ion hydro H^+.



Hình 10.2. Đipol phân tử H_2O bằng $1,9.10^{-18}$ đơn vị điện tích - cm (trong hệ SI nhân với $\frac{1}{3}10^{11}$).

Điện trường tại điểm $\vec{r}$ tạo bởi lưỡng cực với mômen $\vec{p}$ có thể được mô tả dưới dạng bình thường trong tĩnh điện học:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{3.(\vec{p}\vec{r})\vec{r} - r^2\vec{p}}{4\pi\varepsilon_0 r^5} \text{ (SI) hay } \vec{E}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{p}\vec{r})\vec{r} - r^2\vec{p}}{r^5} \text{ (trong CGS)} \qquad (10.2)$$

Trên hình 10.3 cho thấy mỗi mômen phân cực $\vec{p}$ đều gây ra điện trường $\vec{E} = -\text{grad}\varphi$; $E_n = \frac{d\varphi}{dn}$.

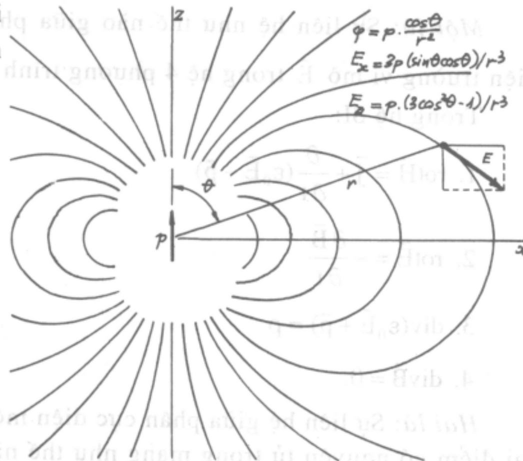
$$\varphi = p\frac{\cos\theta}{r^2}; \; E_x = 3p\frac{\sin\theta\cos\theta}{r^3};$$

$$E_z = p\frac{(3\cos^2\theta - 1)}{r^3}$$

Khi $\theta = 0$; $E_x = E_y = 0$; $E_z = \frac{2p}{r^3}$

Khi $\theta = \frac{\pi}{2}$; $E_x = E_y = 0$; $E_z = -\frac{p}{r^3}$

(Khi đổi sang hệ SI nhân p với $1/4\pi\varepsilon_0$).



Hình 10.3. Đường sức của điện trường mô men lưỡng cực $\vec{p}$ hướng dọc theo trục z.

§1. ĐIỆN TRƯỜNG VĨ MÔ

Trường vĩ mô $\vec{E}$ gồm các phần đóng góp sau:

Phần đóng góp thứ nhất vào điện trường bên trong vật do điện trường $\vec{E}_0$ xác định bởi trường của các điện tích cố định bên ngoài vật, gọi là trường ngoài.

Phần đóng góp khác vào điện trường này là *tổng các trường của tất cả các điện tích tạo ra vật*. Nếu vật trung hoà về điện thì sự đóng góp vào trường trung bình có thể được mô tả như tổng các trường gây ra bởi các lưỡng cực nguyên tử theo công thức (10.2) nêu trên.

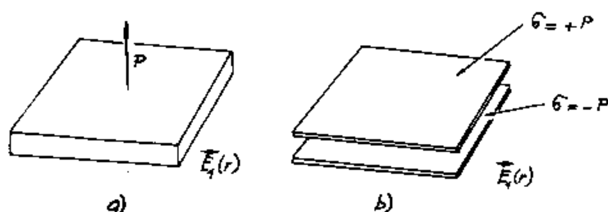
Ta xác định trường trung bình $\vec{E}(\vec{r}_0)$ của tinh thể là trường trung bình lấy theo thể tích ô cơ bản có chứa nút mạng $\vec{r}_0$:

$$\vec{E}(\vec{r}_0) = \frac{1}{V_c}\int dV\,\vec{e}(\vec{r}) \qquad (10.3)$$

$\vec{e}(\vec{r})$ là điện trường vi mô tại điểm $\vec{r}$, V_C - thể tích của ô cơ bản. Trường $\vec{E}$ là đại lượng thay đổi trong không gian nhẵn hơn trường vi mô $\vec{e}(\vec{r})$. Trường của một lưỡng cực có thể được coi là một ví dụ về trường $\vec{e}(\vec{r})$ vì trường của lưỡng cực (10.2) là trường vi mô không nhẵn.

Ta sẽ gọi trường $\vec{E}$ là *điện trường vĩ mô*. Nó phù hợp để nghiên cứu tất cả các bài toán điện động của tinh thể ở điều kiện biết được mối liên hệ giữa trường $\vec{E}$, véctơ phân cực $\vec{p}$ và mật độ dòng $\vec{J}$ trong phương trình Maxwell thứ nhất với giả thiết rằng bước sóng lan truyền trong tinh thể đủ lớn so với hằng số mạng tinh thể.

Để tính phần *đóng góp của phân cực vào giá trị trường vĩ mô*, ta có thể tính trường của tất cả các lưỡng cực của mẫu bằng *mô hình tấm phẳng tích điện đều*, đây là cách đơn giản để tính. Như vậy theo định lý trong tĩnh điện trường vĩ mô của mô hình tấm với mật độ điện tích là σ thì $\sigma = \hat{n}.\vec{p}$, $\hat{n}$ là véctơ đơn vị pháp tuyến của bề mặt vật phân cực hướng ra bên ngoài.



Hình 10.4. Mô hình tấm phẳng: a. Tấm điện môi phân cực đều với véctơ phân cực $\vec{p}$ vuông góc với mặt phẳng của tấm; b. Hai tấm điện môi tích điện đều cũng gây ra một điện trường $\vec{E}_1(\vec{r})$ như là một tấm của hình a. Tấm trên có mật độ điện tích bề mặt σ = + p và tấm dưới có σ = - p.

Ứng dụng công thức trên vào hai tấm điện môi mỏng được phân cực đều trên toàn bộ tấm với phân cực thể tích là $\vec{p}$. Điện trường $\vec{E}_1(\vec{r})$ sinh ra bởi phân cực có giá trị bằng trường gây bởi mật độ điện tích tưởng tượng $\sigma = \hat{n}\vec{p}$ trên bề mặt tấm. Tại bề mặt trên véctơ đơn vị $\hat{n}$ đi lên còn ở mặt dưới $\hat{n}$ đi xuống. Mặt trên sinh ra một điện tích tưởng tượng $\sigma = \hat{n}.\vec{p}$ trên đơn vị diện tích và mặt dưới sinh ra - p trên đơn vị diện tích. Điện trường $\vec{E}_1$ gây bởi các điện tích đó có cùng một dạng đơn giản ở bất cứ điểm nào giữa 2 tấm, nhưng tiện lợi là mất ở rìa của tấm. Theo định luật Gauss:

$$E_1 = -4\pi|\sigma| = -4\pi p \text{ (CGS) hay } E_1 = -\frac{|\sigma|}{\varepsilon_0} = -\frac{p}{\varepsilon_0} \text{ (SI)} \qquad (10.3)$$

Ta cộng $\vec{E}_1$ vào trường ngoài $\vec{E}_0$ thu được trường vĩ mô tổng cộng bên trong của tấm với véctơ đơn vị $\hat{z}$ vuông góc với mặt phẳng của tấm tính theo phương z:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 = \vec{E}_0 - 4\pi p\hat{z} \qquad \text{(CGS)}$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 = \vec{E}_0 - \frac{p}{\varepsilon_0}\hat{z} \qquad \text{(SI)} \qquad (10.4)$$

Ta có thể coi $\vec{E}_1$ là trường của các diện tích bề mặt với mật độ $\hat{n}\vec{p}$ trên mặt giới hạn của vật dạng đơn giản.

Trường này thay đổi từ từ trong không gian bên trong và bên ngoài vật và đáp ứng các phương trình Maxwell và trùng với trường vĩ mô $\vec{E}$. Nguyên nhân của việc $\vec{E}_1$ là hàm nhẵn (trên quan điểm khuôn khổ nguyên tử) là do thay mạng gián đoạn của các lưỡng cực $\vec{p}_j$ bằng phân cực nhẵn $\vec{p}$.

Trường khử phân cực $\vec{E}_1$

Dạng hình học trong phần lớn các bài toán của ta là đơn giản và do vậy phân cực trong vật coi là đồng nhất và chỉ có sự đóng góp của các trường $\vec{E}_0$ và $\vec{E}_1$ vào trường vĩ mô: $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1$.

Ở đây $\vec{E}_0$ là trường ngoài và $\vec{E}_1$ là trường do phân cực đồng nhất. Trường $\vec{E}_1$ được gọi là trường khử cực vì bên trong vật trường này phân bố ngược chiều với trường ngoài $\vec{E}_0$ (hình 10.5). Để tiện lợi coi mẫu là dạng ellipxoid, ưu điểm là phân cực đồng nhất của các miền này gây ra trường khử cực đồng nhất. Các kết quả tính toán của các trường hợp này đã có đầy đủ trong các giáo trình cổ điển về điện và từ. Nếu p_x, p_Y, p_z là các thành phần của phân cực p theo các trục toạ độ đối với mẫu ellipxoid thì các thành phần của trường khử cực là:

$$E_{1x} = -N_x P_x; \quad E_{1y} = -N_y P_y; \quad E_{1z} = -N_z P_z \text{ (CGS)}$$

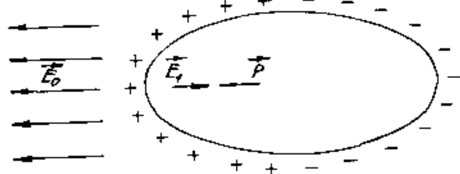
$$E_{1x} = -\frac{N_x P_x}{\varepsilon_0}; \quad E_{1y} = -\frac{N_y P_y}{\varepsilon_0}; \quad E_{1z} = -\frac{N_z P_z}{\varepsilon_0} \text{ (SI)} \qquad (10.5)$$

Ở đây N_x, N_y, N_z là các hệ số khử cực. Giá trị của chúng phụ thuộc vào tỷ số của các trục chính của hình ellipxoid. Các giá trị N_x, N_y, N_z dương và đáp ứng hệ thức tổng:

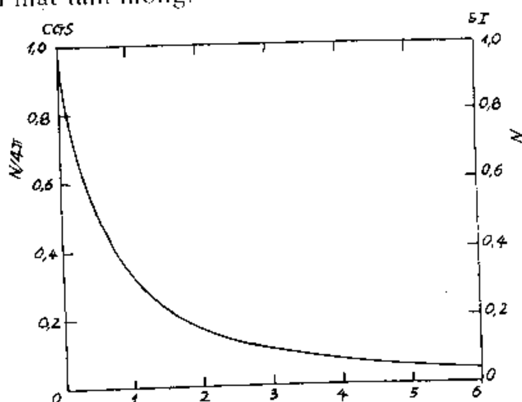
$N_x + N_y + N_z = 4\pi$ (trong hệ CGS) và $N_x + N_y + N_z = 1$ (trong hệ SI).

Ta có thể làm giảm trường khử cực tới 0 bằng 2 cách:

1. Dùng mẫu nhỏ mỏng
2. Nối điện mà điện cực ngược với mặt tấm mỏng.



Hình 10.5. Trường khử cực $\vec{E}_1$ trong mẫu ngược với $\vec{p}$.



Hình 10.6. Giá trị của N phụ thuộc vào tỷ số hai trục của ellipxoid.

Một trường ngoài đồng nhất $\vec{E}_0$ sẽ gây ra cảm ứng phân cực p bên trong ellipxoid. Ta có thể đưa ra độ cảm điện môi χ như sau:

$$\vec{p} = \chi \vec{E} \text{ (CGS)} \quad \text{hay} \quad \vec{p} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \text{ (SI)} \qquad (10.6)$$

Các giá trị của N đối với các ellipxoid tròn xoay là hàm của tỷ số c/a (hình 10.6). Osborn và Stoner đã tính N cho các trường hợp sau:

Vật dạng	Trục	N	
		(CGS)	(SI)
Cầu	Bất kỳ	4π/3	1/3
Tấm mỏng	Pháp tuyến	4π	1
Tấm mỏng	Trên mặt tấm	0	0
Trụ dài tròn xoay	Theo trục trụ	0	0
Trụ dài tròn xoay	Vuông góc trục trụ	2π	1/2

Đó là sự liên hệ giữa trường vĩ mô E bên trong ellipxoid với phân cực p. Nếu $\vec{E}_0$ đồng nhất và song song với trục chính của ellipxoid thì:

$$E = E_0 + E_1 = E_0 - Np \text{ (CGS) hay } E = E_0 - Np/\varepsilon_0 \text{ (SI)}$$

Từ đây: $$p = \chi(E_0 - Np) \text{ hay } p = \chi(\varepsilon_0 E_0 - Np) \qquad (10.7)$$

Công thức tính phân cực do trường ngoài E_0:

$$p = \frac{\chi}{1 + N\chi} E_0 \text{ (CGS) hay } p = \frac{\chi \varepsilon_0}{1 + N\chi} E_0 \text{ (SI)} \qquad (10.8)$$

χ là đại lượng không có thứ nguyên, chính là hệ số phân cực của 1 đơn vị thể tích điện môi.

Giá trị của phân cực phụ thuộc vào hệ số khử cực N, nếu χ rất lớn ta có:

$$p \approx \frac{E_0}{N} \text{ (CGS) hay } p \approx \frac{\varepsilon_0 E_0}{N} \text{ (SI)} \qquad (10.9)$$

Trong trường hợp này giá trị phân cực phụ thuộc vào hình dạng mẫu, còn nếu ta quan tâm đến độ cảm điện môi χ thì không xét trường hợp giới hạn này.

§2. ĐIỆN TRƯỜNG ĐỊNH XỨ TẠI MỘT NGUYÊN TỬ

Giá trị của điện trường định xứ tác dụng lên nguyên tử ở nút mạng khác với giá trị điện trường vĩ mô. Bằng cách xét các trường hợp các nút mạng của mạng đối xứng lập phương và tinh thể có dạng cầu ta có thể khẳng định điều trên. Đối với điện trường vĩ mô trong mẫu có dạng cầu ta có:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 = \vec{E}_0 - \frac{4\pi}{3}\vec{p} \quad \text{(CGS)}$$
$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 = \vec{E}_0 - \frac{1}{3\varepsilon_0}\vec{p} \quad \text{(SI)} \qquad (10.10)$$

Ta xét trường tác dụng lên nguyên tử tại tâm của quả cầu, để kết quả không phụ thuộc vào việc chọn vị trí nguyên tử. Nếu tất cả các mô men lưỡng cực song song với trục z và bằng p thì thành phần z của trường này ở tâm quả cầu theo công thức (10.2):

$$E_{dip} = p\sum \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} = p\sum \frac{2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2}{r_i^5} \quad \text{(CGS)} \qquad (10.11)$$

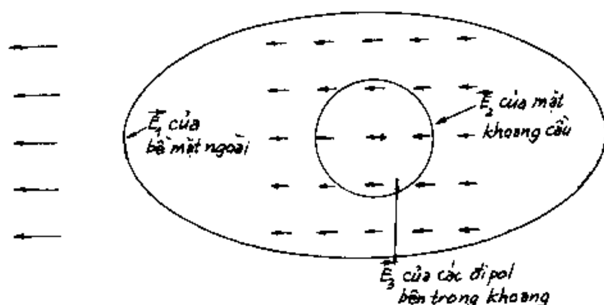
Trong hệ SI thay p bằng $p/4\pi\varepsilon_0$, các hướng x, y, z là tương đương vì đối xứng của mạng và của cầu, nên ta có: $\sum_i \frac{z_i^2}{r_i^5} = \sum_i \frac{x_i^2}{r_i^5} = \sum_i \frac{y_i^2}{r_i^5}$.

Từ đây suy ra $E_{dip} = 0$ trong trường hợp cầu có cấu trúc đối xứng lập phương, vậy trường địa phương chính xác bằng trường tác dụng bên ngoài. Như vậy trường địa phương còn khác xa với trường vĩ mô trung bình.

Bây giờ ta lập biểu thức cho trường địa phương đối với một nút mạng bất kỳ của cấu trúc không nhất thiết đối xứng lập phương. Trường địa phương tại nguyên tử là tổng điện trường $\vec{E}_0$ bên ngoài và các trường lưỡng cực bên trong mẫu. Để tiện lợi ta phân chia trường các phân cực sao cho có thể thay phép cộng các dipol bằng phép lấy tích phân. Có thể viết trường định xứ ở dạng:

$$\vec{E}_{Local} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \tag{10.12}$$

Ở đây $\vec{E}_0$ là trường gây bởi các điện tích cố định bên ngoài vật. $\vec{E}_1$ là trường khử cực do các điện tích trên bề mặt ngoài với mật độ bề mặt $\hat{n}\vec{p}$. $\vec{E}_2$ là trường Lorentz (trong khoang), trường của các điện tích phân cực ở bên trong 1 khoang cầu được cắt một cách tưởng tượng trong mẫu phân cực, nó tác dụng lên nguyên tử tại tâm của khoang (hình 10.7). $\vec{E}_3$ là trường của các nguyên tử bên trong khoang.



Hình 10.7. Trường tác dụng lên một nguyên tử trong vật dạng ellipxoid. Điện trường trong tác dụng lên nguyên tử là tổng của trường $\vec{E}_0$ và trường do bởi các nguyên tử khác của tinh thể. Phương pháp chuẩn lấy tổng của các trường phân cực của các nguyên tử khác là đầu tiên lấy tổng của các thành phần điều hoà riêng biệt của các nguyên tử láng giềng ở bên trong cầu tưởng tượng có tâm là nguyên tử đó, cầu này xác định trường $\vec{E}_3$, đối với tinh thể đối xứng lập phương $\vec{E}_3$ bằng 0. Tác dụng của các nguyên tử ngoài cầu được coi là tác dụng của môi trường điện môi phân cực. Trường gây ra ở tâm cầu là $\vec{E}_1 + \vec{E}_2$. $\vec{E}_1$ là trường khử cực do các điện tích cảm ứng ở bề mặt ngoài mẫu, $\vec{E}_2$ là trường do các điện tích trên mặt cầu.

Sự đóng góp $\vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3$ vào trường định xứ là trường tổng cộng tại 1 nguyên tử gây bởi các mô men phân cực của tất cả các nguyên tử khác trong mẫu:

$$\vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 = \sum_i \frac{3(\vec{p}_i.\vec{r}_i)\vec{r}_i - \vec{r}_i^{\,2}\vec{p}_i}{r_i^5} \quad \text{(CGS)} \tag{10.13}$$

(trong hệ SI thay p_i bằng $p_i/4\pi\varepsilon_0$)

Các phân cực cách nguyên tử đã chọn một khoảng lớn hơn cỡ 10 lần hằng số mạng có đóng góp thay đổi từ từ (hàm nhẵn) vào tổng và có thể tính bằng cách lấy tích phân. Một tích phân bề mặt được lấy theo mặt ngoài của elipxoid xác định E_1 theo (10.3 - 10.5); còn tích phân thứ 2 lấy theo mặt cầu nào đó bán kính cỡ 50Å bao bọc nguyên tử đang xét, xác định được E_2. Ta tính trong trường E_3 bất cứ phân cực nào không nằm trong phần thể tích ở giữa mặt trong và mặt ngoài. Tốt hơn cả là cho mặt bên trong là mặt cầu.

Trường Lorentz $\vec{E}_2$

Trường $\vec{E}_2$ gây bởi các điện tích trên mặt của khoang tưởng tượng do phân cực đã được Lorentz tính. Nếu θ là góc cực (hình 10.8) tính từ phương phân cực thì mật độ điện tích bề mặt trên bề mặt khoang là pcosθ. Điện trường tại tâm của khoang cầu bán kính a là:

$$\vec{E}_2 = \int_0^{\pi}(a^{-2})(2\pi a\sin\theta)(ad\theta)(\vec{p}\cos\theta)(\cos\theta) = \frac{4\pi}{3}\vec{p} \quad \text{(trong CGS)}$$

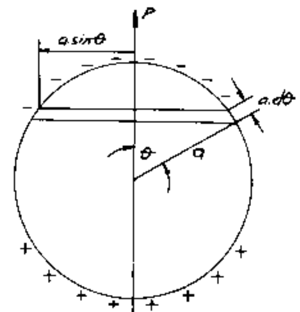
Trong hệ SI: $$\vec{E}_2 = \frac{1}{3\varepsilon_0}\vec{p} \qquad (10.14)$$

Trong hình 10.8, điện tích trên vòng tròn là: 2π.a.Sinθ.a.dθ.P.cosθ.

$\vec{E}_1$ có dấu âm trong cầu phân cực, tức là:

$$\vec{E}_1 + \vec{E}_2 = 0.$$

Trường $\vec{E}_3$ của các phân cực bên trong khoang



Hình 10.8. Mô hình cầu tính cho (10.14).

Do các phân cực bên trong khoang cầu là đại lượng duy nhất phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể, ta thấy rằng $E_3 = 0$ đối với phân bố các nguyên tử xung quanh có đối xứng lập phương, nếu tất cả các nguyên tử có thể thay bằng phân cực điểm song song với nhau.

Trường định xứ tổng cộng tại nút lập phương theo (10.12) và (10.14):

$$\vec{E}_{local} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \frac{4\pi}{3}\vec{p} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{p} \quad \text{(CGS)}$$

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0}\vec{p} \quad \text{(SI)} \qquad (10.15)$$

Đây là hệ thức Lorentz. Trường tác dụng lên một nguyên tử tại nút lập phương là trường vĩ mô $\vec{E}$ (10.10) cộng với $4\pi\vec{p}/3$ hay $\vec{p}/3\varepsilon_0$ do phân cực của các nguyên tử khác trong mẫu. Kết quả thực nghiệm đối với ion lập phương đã khẳng định hệ thức Lorentz.

§3. HẰNG SỐ ĐIỆN MÔI VÀ ĐỘ PHÂN CỰC

Hằng số điện môi tỷ đối ε của môi trường đẳng hướng hay lập phương so với chân không được xác định bởi hệ thức D/E trong công thức tính trường vĩ mô E:

Từ phương trình Maxwell $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{p}$ có:

$$\varepsilon = \frac{E + 4\pi p}{E} = 1 + 4\pi\chi \quad \text{(CGS)}$$
$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 E + p}{\varepsilon_0 E} = 1 + \chi \quad \text{(SI)} \qquad (10.16)$$

Độ cảm điện môi χ có liên hệ với hằng số điện môi ε theo công thức:

$$p = (\varepsilon E - E)/4\pi \quad \text{suy ra} \quad \chi = \frac{p}{E} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \text{ (CGS)}$$
$$\text{hay} \quad \chi = \frac{p}{\varepsilon_0 E} = \varepsilon - 1 \text{ (SI)} \qquad (10.17)$$

Trong tinh thể không phải là lập phương sự liên hệ giữa ε và χ phức tạp hơn vì các đại lượng này đều là tenxơ:

$$p_\mu = \chi_{\mu\nu} E_\nu; \qquad \varepsilon_{\mu\nu} = 1 + 4\pi\chi_{\mu\nu} \text{ (CGS)}$$
$$p_\mu = \chi_{\mu\nu}\varepsilon_0 E_\nu; \quad \varepsilon_{\mu\nu} = 1 + \chi_{\mu\nu} \text{ (SI)} \qquad (10.18)$$

Khả năng phân cực α của một nguyên tử được xác định trong công thức tính điện trường định xứ tại nguyên tử: $p = \alpha E_{local}$, trong đó p là mô men phân cực của nguyên tử, định nghĩa này trong hệ CGS và SI là như nhau. Độ phân cực là một tính chất của nguyên tử, nhưng hằng số điện môi phải phụ thuộc vào việc các nguyên tử sắp xếp trong tinh thể ra sao. Phân cực của tinh thể có thể viết gần đúng như tích của độ phân cực của các nguyên tử với điện trường định xứ:

$$p = \sum_j N_j p_j = \sum_j N_j \alpha_j E_{local}(j) \qquad (10.19)$$

trong đó N_j là nồng độ và α_j là khả năng phân cực của nguyên tử thứ j, $E_{local}(j)$ là trường định xứ tác dụng lên nút thứ j. Nếu ta kết hợp hằng số điện môi với độ phân cực thì kết quả sẽ phụ thuộc vào hệ thức liên hệ giữa điện trường vĩ mô và điện trường định xứ. Ta lập công thức ở hệ CGS sau đó chuyển sang hệ SI:

$$p = (\sum N_j \alpha_j)(E + \frac{4\pi}{3}p) \quad \text{(CGS)}$$

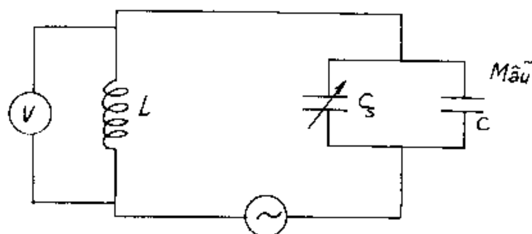
Rút p ra ta tính độ cảm điện môi $\chi = \frac{p}{E} = \dfrac{\sum N_j \alpha_j}{1 - \frac{4\pi}{3}\sum N_j \alpha_j}$ (CGS) theo định nghĩa ε = 1 + 4πχ (trong hệ CGS), thay χ vào ta có:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4\pi}{3}\sum N_j\alpha_j \text{ (CGS)};\quad \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{1}{3\varepsilon_0}\sum N_j\alpha_j \text{ (SI)} \qquad (10.20)$$

Đây là công thức Clausius - Mossotti, nó liên hệ hằng số điện môi với độ phân cực điện tử, nhưng chỉ đối với các cấu trúc tinh thể mà đối với các tinh thể này có thể nhận được biểu thức trường địa phương Lorentz.

Đo hằng số điện môi ε

Phương pháp đo hằng số điện môi của một chất dựa theo việc so sánh điện dung C" của tụ điện chứa đầy chất này và điện dung C' của tụ để trống. Tỷ số C"/C' được xác định và bằng hằng số điện môi ε, có thể đưa việc xác định giá trị điện dung thành việc xác định tích LC của mạch cộng hưởng (hình 10.9).



Hình 10.9. Sơ đồ đo hằng số điện môi ε: C_S - tụ xoay hiệu chỉnh, C - tụ chứa chất điện môi. Bằng cách thay đổi điện dung của C_S ta đạt được cộng hưởng ở tần số $\omega_0 = [L(C_S + C)]^{-1/2}$, đo C_S lúc có mẫu và lúc không có mẫu với cùng tần số ω_0.

Từ đây dễ dàng tính được C" và C' suy ra ngay ε. Ở tần số sóng ngắn kỹ thuật đo có hơi khác. Ở đây ta không đo điện dung mà đo bước sóng của sóng điện từ (trong mẫu và không có mẫu), lúc đó hằng số điện môi tính theo công thức:

$$\frac{\lambda_{\text{chân không}}}{\lambda_{\text{mẫu}}}=\sqrt{\varepsilon\mu}$$

μ là độ từ thẩm tỷ đối của chất cấu tạo vật.

Độ phân cực điện tử

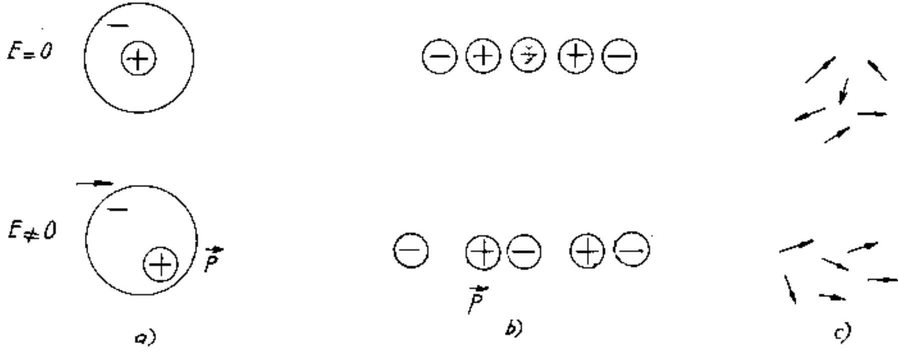
Độ phân cực toàn phần gồm 3 phần (hình 10.10): Phần phân cực điện tử là do sự dịch chuyển của lớp vỏ điện tử so với hạt nhân, phần ion do dịch chuyển các điện tích của các ion so với các ion khác. Độ phân cực định hướng (lưỡng cực) là do vật chất gồm các phân tử có sẵn các mô men phân cực điện không đổi. Các phân cực này có thể thay đổi hướng đôi chút trong điện trường ngoài.

Trong các vật liệu không đồng nhất (dị thể) thường có sự phân cực mặt phân cách do tích luỹ các điện tích tại mặt phân cách cấu trúc. Điều này ít lý thú về nghiên cứu cơ bản nhưng có ý nghĩa trong thực tế vì các vật liệu được dùng trong thị trường thường là dị thể (heterogeneous).

Hằng số điện môi trong *vùng tần số ánh sáng* hầu như xác định bởi độ phân cực điện tử. Ở tần số cao phần đóng góp lưỡng cực và ion nhỏ, do quán tính của các phân tử và ion lớn. Trong vùng ánh sáng thường ta có thể viết:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{4\pi}{3}\sum N_j\alpha_j \text{ (điện tử)} \qquad (10.21)$$

Ở đây ta dùng hệ thức $n^2 = \varepsilon$; n là hệ số khúc xạ. Ứng dụng công thức trên có thể tính được giá trị gần đúng của độ phân cực điện tử đối với nhiều tinh thể. Các giá trị này phù hợp với các giá trị quan sát được của hệ số khúc xạ. Không thể có phù hợp hoàn toàn, vì độ phân cực điện tử của các ion còn phụ thuộc vào các ion xung quanh trong một tinh thể cụ thể. Các ion âm có giá trị độ phân cực cao hơn các ion dương vì kích thước của chúng lớn hơn.



Hình 10.10. Các thành phần đóng góp vào phân cực:
a - Phân cực điện tử; b - Phân cực ion; c - Phân cực định hướng.

Lý thuyết cổ điển về độ phân cực điện tử: Nếu lực giữ điện tử trong nguyên tử là điều hoà thì hấp thụ cộng hưởng các sóng điện từ bởi các nguyên tử sẽ xảy ra ở tần số $\omega_0 = (\beta/m)^{1/2}$, trong đó β - hằng số lực, độ xê dịch x của điện tử do trường ngoài E_{local} có thể được xác định từ hệ thức:

$$-eE_{local} = \beta x = m\omega_0^2 x$$

Do vậy đối với độ phân cực điện tử tĩnh ta có:

$$\alpha_{electronic} = \frac{p}{E_{local}} = -\frac{ex}{E_{local}} = -\frac{e^2}{m\omega_0^2}$$

trong đó: $p = ex$; $E_{local} = -\frac{m\omega_o^2 x}{e}$.

Độ phân cực điện tử phụ thuộc vào tần số và theo các tính toán cho thấy:

$$\alpha_{electronic} = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2} \qquad (10.22)$$

Trong vùng ánh sáng nhìn thấy, sự phụ thuộc của độ phân cực vào tần số rất yếu và đối với đa số các chất trong suốt ta không thấy sự phụ thuộc.

Trong lý thuyết lượng tử có công thức tương ứng:

$$\alpha_{electronic} = \frac{e^2}{m}\sum_j \frac{f_{ij}}{\omega_{ij}^2 - \omega^2} \qquad (10.23)$$

trong đó f_{ij} là sức căng dao động của lưỡng cực điện giữa 2 trạng thái nguyên tử i và j. Biểu thức này đúng với các nguyên tử tự do, còn trong chất rắn có khác đi.

Độ phân cực định hướng là việc định hướng các lưỡng cực dọc theo trường bên ngoài. Tác động này chống lại dao động nhiệt của mạng, thế năng U của phân tử với mô men $\vec{p}$ trong điện trường $\vec{E}$ là: $U = -\vec{p}\vec{E} = -pE\cos\theta$.

θ là góc giữa véctơ mô men phân cực của phân tử và trường ngoài $\dot{E}$. Giá trị phân cực $\vec{p}$ được xác định theo công thức: $p = Np\langle\cos\theta\rangle$. Trong đó N là số phân tử trong đơn vị thể tích, $\langle\cos\theta\rangle$ là giá trị trung bình cosθ được lấy theo phân bố không gian của các mô men lưỡng cực ở trạng thái cân bằng nhiệt, $\langle\cos\theta\rangle$ được tính theo phân bố Boltzmann và có giá trị $\frac{pE}{3k_BT}$ vậy:

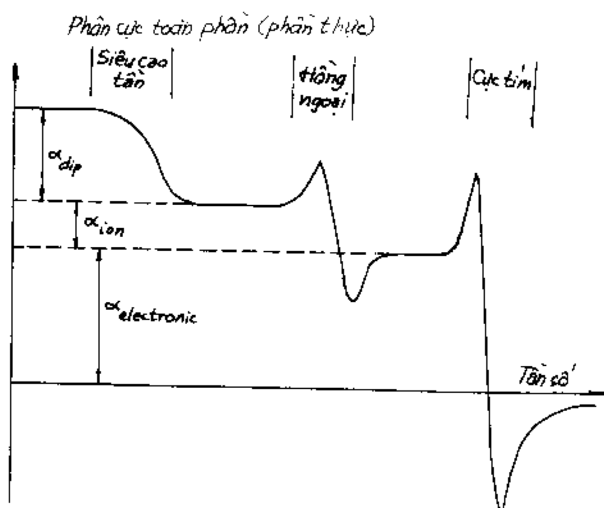
$$p = Np\langle\cos\theta\rangle = \frac{Np^2E}{3k_BT}$$

Phân cực định hướng trung bình đối với một phân tử là:

$$\alpha_{dip} = \frac{p^2}{3k_BT} \qquad (10.24)$$

Định hướng các lưỡng cực trong chất rắn: Sự định hướng các lưỡng cực phân tử trong vật rắn phụ thuộc vào:

- Dạng phân tử
- Lực tương tác với các nguyên tử xung quanh.



Hình 10.11. Sự phụ thuộc vào tần số của các đóng góp phân cực.

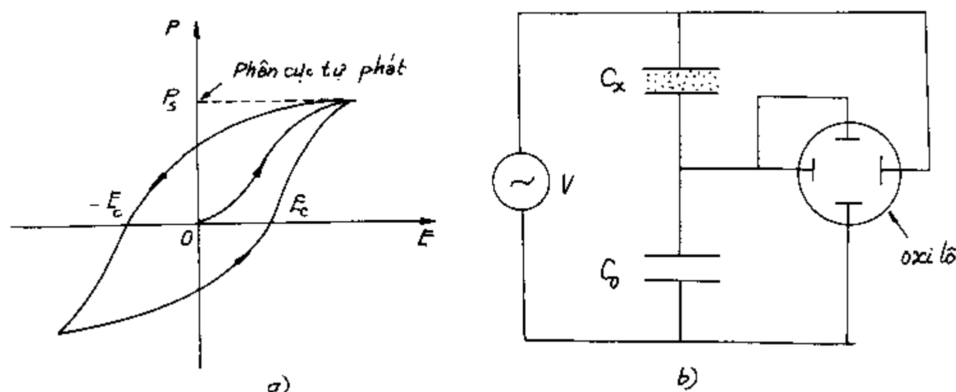
Dạng của nguyên tử càng gần hình cầu bao nhiêu, mô men lưỡng cực của nó càng nhỏ bao nhiêu thì nó càng dễ thay đổi định hướng của nó trong điện trường ngoài bấy nhiêu. Thời gian để nó chuyển từ định hướng ổn định này sang một định hướng ổn định khác gọi là thời gian hồi phục.

Trên hình 10.11 cho thấy đóng góp của các loại phân cực trên trong các vùng tần số khác nhau.

§4. CÁC TINH THỂ XÉCNHET ĐIỆN (FERO ĐIỆN)

Trong các tinh thể xécnhet điện mô men lưỡng cực điện tự phát có cả ngay khi không có điện trường ngoài. Trong trạng thái xécnhet điện, tâm của các điện tích dương của toàn tinh thể không trùng với tâm của các điện tích âm.

Sự phụ thuộc đặc trưng của phân cực vào điện trường trong trạng thái xécnhet điện trình bầy trên hình 10.12. Đó là đường cong điện trễ, đường cong trễ chỉ có trong các tinh thể xécnhet và là dấu hiệu đặc trưng cho trạng thái này. Trong lúc tinh thể bình thường (không phải là xécnhet điện) không thấy đường cong trễ rõ ràng; đường tăng và giảm gần trùng nhau.



Hình 10.12. Đường cong điện trễ (a) và sơ đồ vẽ đường cong trễ (b): C_x - mẫu mắc nối tiếp với C_0 (trống), điện áp tác dụng lên mẫu đưa ra trục E, điện áp trên C_0 tỷ lệ với p của mẫu và được đưa ra trục p.

Trạng thái xécnhet điện thường bị biến mất khi nhiệt độ cao hơn một nhiệt độ tới hạn T_C nào đó. Đó là nhiệt độ chuyển pha gọi là nhiệt độ Curie. Trên nhiệt độ này các tinh thể trở thành thuận điện. Khi chuyển thành thuận điện thì hằng số điện môi cũng giảm đi đột ngột.

§5. PHÂN LOẠI CÁC TINH THỂ XÉCNHET ĐIỆN

Trong bảng dưới đây là tên một số các tinh thể xécnhet điện phân thành các nhóm với các giá trị nhiệt độ Curie T_C, phân cực tự phát p_S. Có loại xécnhet điện không có nhiệt độ Curie, khi tăng nhiệt độ nó vẫn giữ tính chất xécnhet cho tới khi nóng chảy. Có thể chia các tinh thể xécnhet làm 2 nhóm chính:

1. Nhóm có trật tự, tức có sẵn các phân cực. Nhóm này gồm các muối.

2. Nhóm có điện dịch, các ion của mạng con dịch đi so với nhau.

Ở nhóm 1 chuyển pha liên quan đến trật tự hoá các ion. Ở nhóm 2 là do dịch chuyển của ô mạng con của các ion so với ô khác. Có thể tham khảo một số vật liệu dưới đây.

Nhóm	Thành phần	T_C (K)	p_S ($\mu C/m^2$)	ở T (K)
KDP	KH_2PO_4	123	4,75	96
	KD_2PO_4	213	4,83	180
	RbH_2PO_4	147	5,6	90
	RbH_2AsO_4	111		
	KH_2AsO_4	96	5,0	80
	KD_2AsO_4	162		
	CsH_2AsO_4	143		
	CsD_2AsO_4	212		
TGS	Sulfate tri-glycine	322	2,8	293
	Selenate tri-glycine	295	3,2	283
Perovskites	$BaTiO_3$	408	26	296
	$SrTiO_3$	110		
	WO_3	223		523
	$KNbO_3$	708	30,0	296
	$PbTiO_3$	765	> 50	
	$LiTaO_3$	938	50	296
	$LiNbO_3$	1480	71	

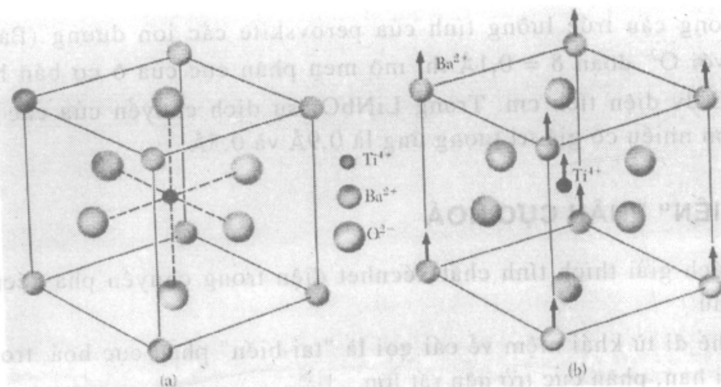
Loại 1 gồm các tinh thể có liên kết hydro, các tính chất xécnhet điện phát sinh là do sự chuyển động của các proton (ion hydro) và các muối đồng hình của nó, và rất lý thú khi thay hydro bằng đồng vị của nó là dơteri:

	KH_2PO_4	KD_2PO_4	KH_2AsO_4	KD_2AsO_4
T_C (K)	123	213	96	162

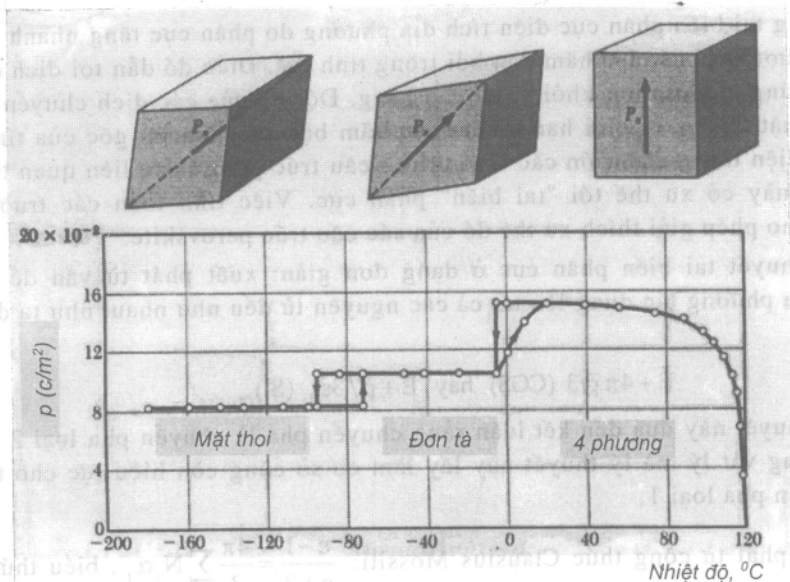
Rõ ràng rằng khi thay hydro bằng dơteri (D) thì T_C tăng gần gấp đôi mặc dù trọng lượng phân tử tăng chỉ cỡ 2%. Sự thay đổi lớn này liên quan tới các hiệu ứng lượng tử, đặc biệt là sự phụ thuộc của bước sóng Đơbrơi (de Broglie) vào khối lượng.

Các kết quả về nhiễu xạ nơtron cho thấy trên điểm Curie các proton trong các liên kết hydro phân bố đối xứng. Dưới điểm đó phân bố này không đồng đều và phản đối xứng so với các ion bên cạnh vì một đầu của liên kết hydro đối với proton phù hợp hơn là đầu kia.

Nhóm xécnhet điện thứ 2 (có xê dịch) gồm các tinh thể ion với cấu trúc gần với cấu trúc của các perovskite (tinh thể loại titanat và inmenit). Tinh thể đơn giản nhất có tính chất xécnhet điện là GeTe có cấu trúc NaCl. Cấu trúc vẽ trên hình 10.13 là của perovskite (titanat bari).



Hình 10.13. Cấu trúc xécnhet điện phụ thuộc vào nhiệt độ: a. $T > T_C$ tâm các điện tích dương và âm trùng tâm vật; b. $T < T_C$ mạng bị biến dạng và xuất hiện phân cực tự phát.



Hình 10.14. Hình chiếu của véctơ phân cực tự phát trên trục tinh thể lập phương như hàm của nhiệt độ. Những đột biến trên đường cong gần 0^0C và - 80^0C là do các thay đổi cấu trúc tinh thể. Véctơ phân cực tự phát p ở trên 0^0C trùng với cạnh lập phương, còn dưới 0^0C dọc theo đường chéo của mặt bên, còn dưới - 80^0C thì p dọc theo đường chéo của lập phương.

Bây giờ ta đánh giá các hiệu ứng trong titanat bari (hình 10.14). Giá trị phân cực bão hoà p_S quan sát được ở nhiệt độ phòng bằng 8.10^{14}CGSE (đv điện tích cm^{-2}). Thể tích ô cơ bản cỡ $(4.10^{-8})^3 = 64.10^{-24}cm^3$. Do vậy đối với mô men lưỡng cực p của ô cơ bản ta có:

$$p \approx (8.10^4 \text{ CGSE đv điện tích } cm^{-2}).(64.10^{-24} cm^3) \approx 5.10^{-18}\text{CGSE đv điện tích cm}$$

hay trong hệ SI: $p \approx (3.10^{-1}\text{Culông}/m^2).(64.10^{-30}m^3) \approx 2.10^{-29}\text{Culông.m}$.

Nếu trong cấu trúc lưỡng tính của perovskite các ion dương (Ba^{++} và Ti^{4+}) dịch đi so với O^{2-} đoạn δ = 0,1Å thì mô men phân cực của ô cơ bản bằng $6e\delta \approx 3.10^{-18}$CGSE dv điện tích cm. Trong $LiNbO_3$ sự dịch chuyển của các ion liti và niobi lớn hơn nhiều có giá trị tương ứng là 0,9Å và 0,5Å.

§6. "TAI BIẾN" PHÂN CỰC HOÁ

Có 2 cách giải thích tính chất xécnhet điện trong chuyển pha xécnhet với 2 khái niệm sau:

1. Có thể đi từ khái niệm về cái gọi là "tai biến" phân cực hoá, trong một số điều kiện tới hạn, phân cực trở nên rất lớn.

2. Có thể sử dụng các hình ảnh lý thuyết lan truyền phonon quang ngang trong tinh thể ở tần số rất thấp.

Trong tai biến phân cực điện tích địa phương do phân cực tăng nhanh vì dịch chuyển vượt khỏi các lực hãm đàn hồi trong tinh thể. Điều đó dẫn tới dịch chuyển bất đối xứng của các ion khỏi vị trí cân bằng. Độ lớn của các dịch chuyển bị hạn chế rất chặt chẽ và bị giới hạn do các lực hãm bậc cao. Nguồn gốc của tính chất xécnhet điện trong phần lớn các tinh thể có cấu trúc perovskite liên quan tới việc cấu trúc này có xu thế tới "tai biến" phân cực. Việc tính toán các trường địa phương cho phép giải thích xu thế đó của các cấu trúc perovskite.

Lý thuyết tai biến phân cực ở dạng đơn giản: xuất phát từ vấn đề là các trường địa phương tác dụng lên tất cả các nguyên tử đều như nhau, như ta đã thấy bằng:

$$\vec{E} + 4\pi\vec{p}/3 \text{ (CGS) hay } \vec{E} + \vec{p}/3\varepsilon_0 \text{ (SI)}.$$

Lý thuyết này đưa đến kết luận rằng chuyển pha là chuyển pha loại 2 nhưng các ý tưởng vật lý mà lý thuyết này lấy làm cơ sở cũng còn hiệu lực cho trường hợp chuyển pha loại 1.

Xuất phát từ công thức Clausius Mossiti: $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi}{3}\sum N_j\alpha_j$, biểu thức tính hằng số điện môi có thể được viết dưới dạng:

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3}\sum N_i\alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3}\sum N_i\alpha_i}$$

trong đó α_i là độ phân cực của ion thứ i; N_i là số ion loại i ở trong một đơn vị thể tích. Số đứng trước tổng $\Sigma N_i\alpha_i$ xuất xứ từ biểu thức trường Lorentz E + $(4\pi/3)$p (CGS).

Hằng số điện môi trở thành vô cùng và cho phép phân cực hữu hạn ở trường ngoài bằng không, nghĩa là $\varepsilon \to \infty$ khi $\Sigma N_i\alpha_i = 3/4\pi$ (CGS).

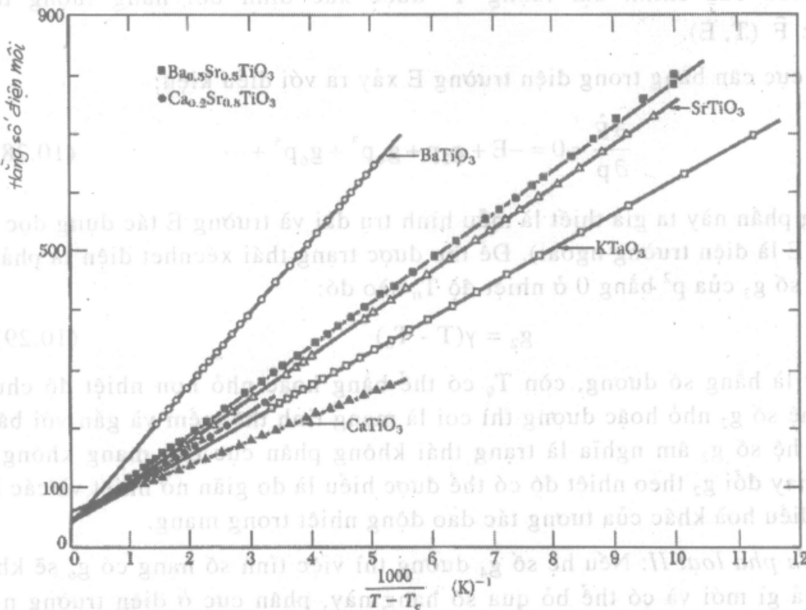
Đó chính là điều kiện có tai biến phân cực. Đại lượng ε trong công thức viết trên rất nhạy với các sai lệch nhỏ của tổng $\Sigma N_i\alpha_i$ so với giá trị tới hạn 3/4π. Nếu ta viết hệ thức dưới dạng:

$$\frac{4\pi}{3}\sum N_i\alpha_i = 1 - 3s \quad (10.25)$$

trong đó $s << 1$, đối với hằng số điện môi ta có $\varepsilon \approx 1/s$. Giả thiết là gần nhiệt độ tới hạn giá trị s phụ thuộc tuyến tính vào nhiệt độ: $s \approx (T - T_C)/\xi$; ξ là hằng số, lúc đó ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chuyển pha đối với hằng số điện môi ta có sự phụ thuộc tuyến tính vào nhiệt độ:

$$\varepsilon \approx \xi/(T - T_C) \quad (10.26)$$

Định luật này được quan sát thấy trong các thí nghiệm về ε phụ thuộc vào nhiệt độ trong trạng thái thuận điện (hình 10.15).



Hình 10.15. Hằng số điện môi theo $1/(T - T_C)$ ở trạng thái thuận điện $T > T_C$ của perovskite (*Theo G. Rupprecht và R.O.Bell*).

Hằng số điện môi của các tinh thể xécnhet điện với cấu trúc perovskite như là hàm $1/(T - T_C)$ ở trạng thái thuận điện (nghĩa là $T > T_C$).

§7. LÝ THUYẾT LANDAU VỀ CHUYỂN PHA

Chuyển pha loại 1 giữa trạng thái xécnhet điện và thuận điện của một xécnhet điện được đặc trưng bởi sự thay đổi gián đoạn của quá trình phân cực hoá

bão hoà tại điểm nhiệt độ chuyển pha. Còn chuyển pha giữa trạng thái bình thường và siêu dẫn là chuyển pha loại II cũng giống như chuyển pha giữa trạng thái sắt từ và thuận từ. Trong các chuyển pha này mức trật tự tiến tới 0 mà *không có thay đổi gián đoạn*, khi nhiệt độ tăng.

Lý thuyết nhiệt động liên tục về đặc tính của các tinh thể xécnhet điện dựa trên việc phân tích hàm năng lượng thành chuỗi mũ của p^2. Giả sử hàm Landau $\hat{F}$ đối với mật độ năng lượng tự do trong trường hợp 1 chiều được trình bày dưới dạng chuỗi:

$$\hat{F}(p,T,E) = -Ep + g_0 + \frac{1}{2}g_2p^2 + \frac{1}{4}g_4p^4 + \frac{1}{6}g_6p^6 + \cdots \qquad (10.27)$$

trong đó các hệ số g_n có thể phụ thuộc vào nhiệt độ. Chuỗi này sẽ không chứa các số hạng p lẻ vì nếu tinh thể chưa phân cực, tâm đối xứng sẽ không thay đổi khi bị đảo. Giá trị phân cực p ở cân bằng nhiệt ứng với cực tiểu của hàm $\hat{F}$ đối với p, còn cực tiểu của chính đại lượng $\hat{F}$ được xác định bởi năng lượng tự do Helmholtz $\hat{F}$ (T, E).

Phân cực cân bằng trong điện trường E xảy ra với điều kiện:

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial p} = 0 = -E + g_2p + g_4p^3 + g_6p^5 + \cdots \qquad (10.28)$$

Trong phần này ta giả thiết là mẫu hình trụ dài và trường E tác dụng dọc theo trục mẫu (E là điện trường ngoài). Để thu được trạng thái xécnhet điện ta phải giả thiết là hệ số g_2 của p^2 bằng 0 ở nhiệt độ T_0 nào đó:

$$g_2 = \gamma(T - T_0) \qquad (10.29)$$

trong đó γ là hằng số dương, còn T_0 có thể bằng hoặc nhỏ hơn nhiệt độ chuyển pha. Nếu hệ số g_2 nhỏ hoặc dương thì coi là mạng tinh thể mềm và gần với bất ổn định. Nếu hệ số g_2 âm nghĩa là trạng thái không phân cực của mạng không cân bằng. Sự thay đổi g_2 theo nhiệt độ có thể được hiểu là do giãn nở nhiệt và các hiệu ứng phản điều hoà khác của tương tác dao động nhiệt trong mạng.

Chuyển pha loại II: Nếu hệ số g_4 dương thì việc tính số hạng có g_6 sẽ không cho kết quả gì mới và có thể bỏ qua số hạng này, phân cực ở điện trường ngoài bằng không theo điều kiện cực tiểu $\frac{\partial \hat{F}}{\partial p} = 0$, $g_4 > 0$, bỏ qua g_6 và:

$$\gamma(T - T_0)p_s + g_4p_s^3 = 0$$

Điều kiện này đạt được khi $p_S = 0$ hay:

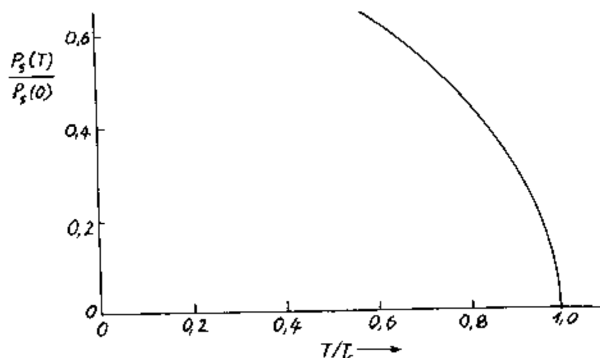
$$p_s^2 = \frac{\gamma}{g_4}(T - T_0)$$

Nếu $T \geq T_0$ thì có 1 nghiệm duy nhất là $p_S = 0$ vì γ và g_4 dương, lúc đó T_0 là nhiệt độ Curie.

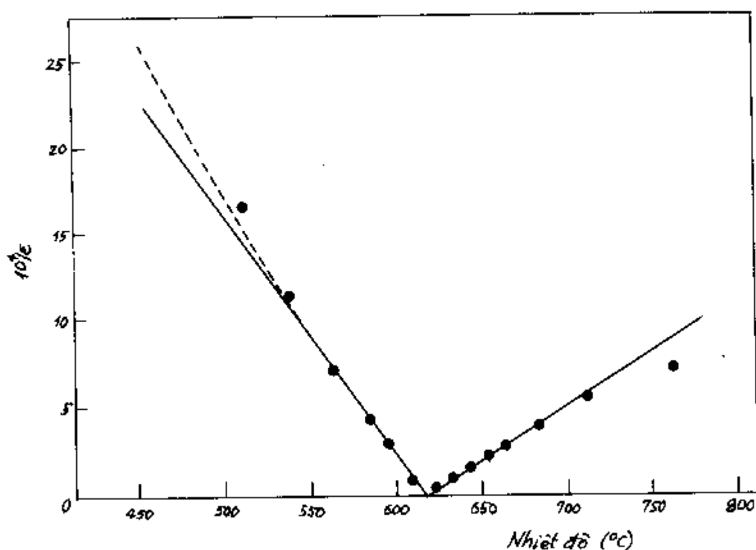
Nếu $T < T_0$ thì cực tiểu của năng lượng tự do sẽ đạt được với điều kiện:

$$|p_s| = \left(\frac{\gamma}{g_4}\right)^{1/2} (T_0 - T)^{1/2} \qquad (10.30)$$

Đây là chuyển pha loại II vì phân cực tiến tới 0, khi gần tới nhiệt độ chuyển pha, không có đột biến (hình 10.16).



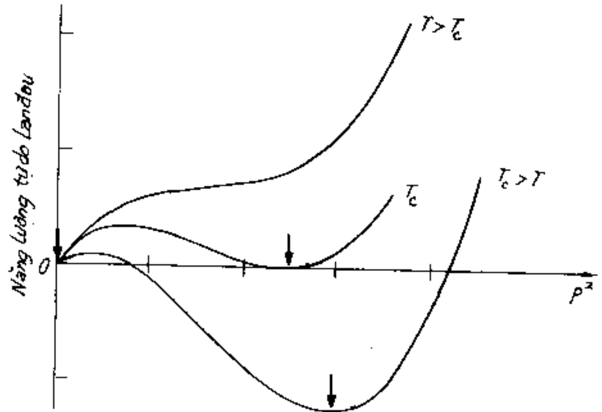
Hình 10.16. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của phân cực tự phát khi chuyển pha loại II của $LiTaO_3$.



Hình 10.17. Đồ thị phụ thuộc nghịch đảo hằng số điện môi vào nhiệt độ của các tinh thể $LiTaO_3$. Đây là ví dụ cho chuyển pha loại II, độ dốc bên phải và bên trái khác nhau đúng như trong lý thuyết. Vùng trong khung là vùng tính chất tới hạn của tinh thể gần điểm chuyển pha ($\Delta T = 0$).

Theo lý thuyết ta có:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \text{const}(\Delta T)^{\gamma}; \quad \frac{1}{\varepsilon} = \frac{T - T_c}{\xi} \qquad (10.31)$$



Hình 10.18. Hàm năng lượng tự do Landau theo bình phương của phân cực ở các nhiệt độ đặc trưng khác nhau cho trường hợp chuyển pha loại I. Rõ ràng rằng ở nhiệt độ chuyển pha năng lượng tự do có 2 giá trị cực tiểu khác nhau về độ lớn, một ứng với p = 0 và giá trị thứ 2 ứng với p hữu hạn. Khi $T < T_c$ cực tiểu tuyệt đối có giá trị p lớn hơn. Khi chuyển pha T qua T_c vị trí cực tiểu tuyệt đối biến đổi đột ngột (các vị trí cực tiểu được chỉ bằng mũi tên đậm).

Chuyển pha loại I: xảy ra trong trường hợp khi hệ số g_4 âm. Bây giờ cần phải giữ hệ số g_6 và coi nó là dương, để $\bar{F}$ không tiến tới âm vô cùng (hình 10.18):

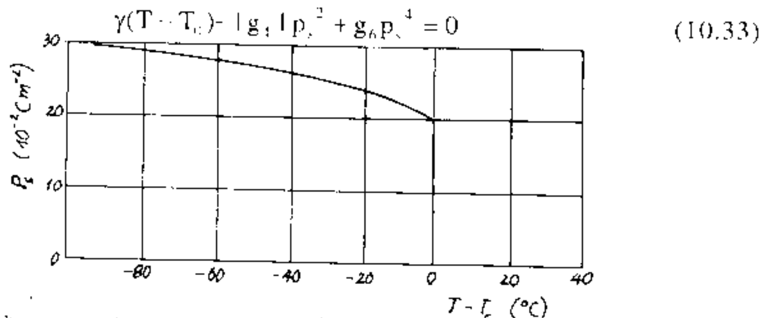
$$\bar{F}(T) = \frac{1}{2}\gamma(T - T_0)p^2 - \frac{1}{4}|g_4|p^4 + \frac{1}{6}g_6p^6 \qquad (10.32)$$

Điều kiện cân bằng khi E = 0: $\left((\frac{\partial \bar{F}}{\partial p}) = 0 \right)$ ta có:

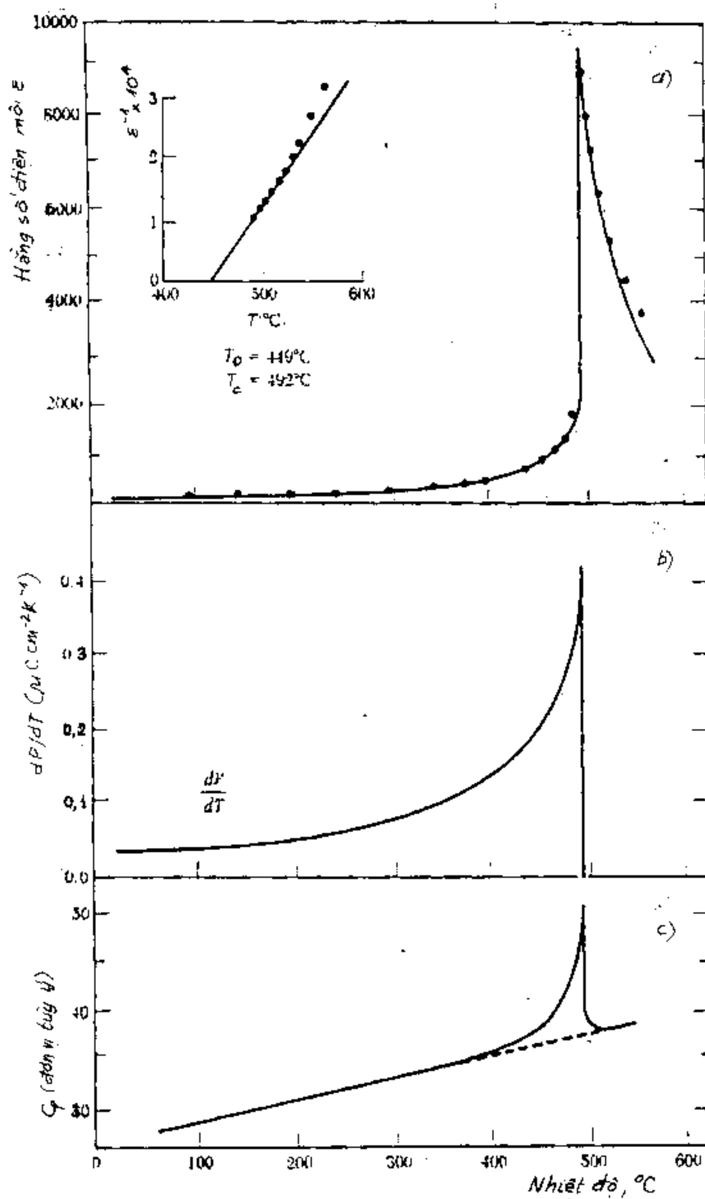
$$\gamma(T - T_0)p_s - |g_4|p_s^3 + g_6p_s^5 = 0.$$

Từ đây suy ra hoặc $p_S = 0$ hoặc:

$$\gamma(T - T_0) - |g_4|p_s^2 + g_6p_s^4 = 0 \qquad (10.33)$$



Hình 10.19. Đường cong theo tính toán chuyển pha loại I theo nhiệt độ: phân cực tự phát của $BaTiO_3$. Hằng số điện môi được tính từ giá trị phân cực cân bằng ở 1 giá trị cho trước của điện trường E bên ngoài, theo công thức $\frac{\partial \bar{F}}{\partial p} = 0$. Ở nhiệt độ cao hơn điểm Curie trong trạng thái cân bằng các số hạng p^4 và p^6 có thể được bỏ qua, lúc đó: $E = \gamma(T - T_0)p$.



Hình 10.20. Nhiệt độ chuyển pha thể hiện qua:
a. Hằng số điện môi như hàm của nhiệt độ; b. Hệ số áp điện dP/dT; c - Nhiệt dung đặc trưng. Các tính toán dựa trên đặc tính của $PbTiO_3$ của Remeika và Glass.

Ở nhiệt độ chuyển pha T_C năng lượng tự do của các pha thuận điện và xécnhet điện sẽ bằng nhau. Nói cách khác: giá trị F tại $p_S = 0$ sẽ bằng giá trị F tại điểm cực tiểu được xác định theo điều kiện (10.33).

Hình 10.19 cho thấy dạng của đồ thị p_s phụ thuộc vào nhiệt độ ở chuyển pha loại I. Rõ ràng rằng hình ảnh khác với chuyển pha loại II. Ví dụ chuyển pha trong $BaTiO_3$ là loại I hay:

$$\varepsilon(T > T_c) = 1 + 4\pi\frac{p}{E} = 1 + \frac{4\pi/\gamma}{T - T_0} \text{ (CGS)} \qquad (10.34)$$

Hệ thức nhận được trùng với công thức (10.26) vì vậy nó có thể ứng dụng cho cả loại I và loại II, trong trường hợp loại II ta có $T_0 = T_C$, còn trong trường hợp loại I ta có $T_0 < T_C$. Cần nhớ lại là T_0 được xác định theo công thức (10.29), còn T_C là nhiệt độ tại đó xảy ra chuyển pha (hình 10.20).

§8. PHONON QUANG TẦN SỐ THẤP

Khi xem xét các phonon quang dọc, ngang Lyddane - Sachs - Teller (LST) thu được công thức:

$$\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)} \qquad (10.35)$$

(xem §6, §7 chương III) trong đó ω_T là tần số phonon quang ngang ở véctơ sóng gần 0; ω_L là tần số dao động quang dọc (véctơ sóng nhỏ gần 0), $\varepsilon(0)$ - hằng số điện môi tĩnh, $\varepsilon(\infty)$ - hằng số điện môi cao tần (tần số quang) do dịch chuyển lớp mây điện tử.

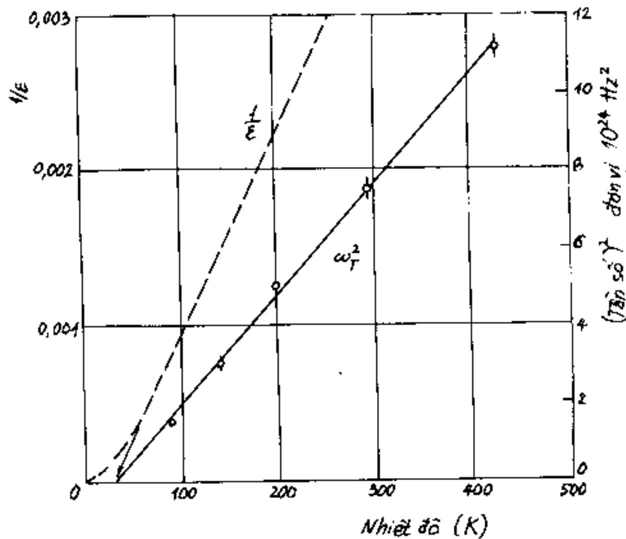
Theo công thức (10.35) đối với xécnhet điện khi tần số phonon quang ngang tiến tới 0 thì hằng số điện môi tiến tới vô cùng. Do vậy nếu ta lấy hằng số điện môi tĩnh $\varepsilon(0)$ lớn (ví dụ 100 đến 10000 hay lớn hơn) thì ω_T nhất thiết phải có giá trị rất nhỏ.

Khi $\omega_T = 0$ tinh thể trở nên không cân bằng vì các lực hãm hữu hiệu biến mất. Xécnhet điện $BaTiO_3$ ở 24^0C có tần số dao động quang thấp tập trung ở giá trị k cỡ 12 cm^{-1}. Đối với các dao động quang tần số như vậy là rất thấp.

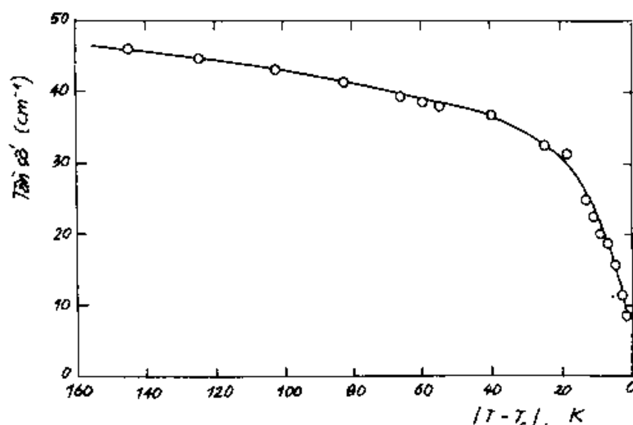
Nếu chuyển pha sang trạng thái xécnhet điện là chuyển pha loại I thì khi chuyển pha ta không phát hiện ra $\omega_T = 0$ hay $\varepsilon(0) = \infty$. Trong trường hợp này công thức LST cho rằng $\varepsilon(0)$ phải ngoại suy sang vùng đặc tính ở nhiệt độ T_0. Ở chuyển pha bình thường loại I xảy ra ở nhiệt độ T_C cao hơn T_0. Ở chuyển pha loại I tần số ω_T không bao giờ bằng 0 và $\varepsilon(0)$ không bao giờ thành vô cùng.

Thí nghiệm đối với Stronti titanat ($SrTiO_3$), theo hệ thức LST có $\frac{1}{\varepsilon(0)} \sim (T - T_0)$ và $\omega_T^2 \sim (T - T_0)$ nếu ω_L không phụ thuộc vào nhiệt độ (hình 10.21).

Phản xécnhet điện: loại xécnhet dịch chuyển điện tích không phải là loại bất cân bằng duy nhất có thể sinh ra trong tinh thể điện môi. Trong các tinh thể có cấu trúc perovskite có thể có các biến dạng khác phát sinh. Các biến dạng này thậm chí nếu không gây ra phân cực tự phát cũng có thể làm thay đổi hằng số điện môi. Một trong các loại biến dạng được gọi là biến dạng phản xécnhet điện; đó là trường hợp chuỗi các ion cạnh nhau dịch chuyển ngược chiều nhau (hình 10.23). Các cấu trúc perovskite có khả năng có nhiều kiểu biến dạng, nhưng thường không khác biệt nhiều về năng lượng. Ví dụ trên giản đồ pha của hệ 2 perovskite của các cấu trúc $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ ta thấy có chuyển pha giữa các trạng thái thuận điện, xécnhet điện và phản xécnhet điện (hình 10.24). Trạng thái phản xécnhet điện có trật tự của hệ các mô men phân cực điện không đổi được tìm thấy trong các muối ammonium và halogen hydro. Có những tinh thể phản xécnhet điện loại khác có sẵn trạng thái

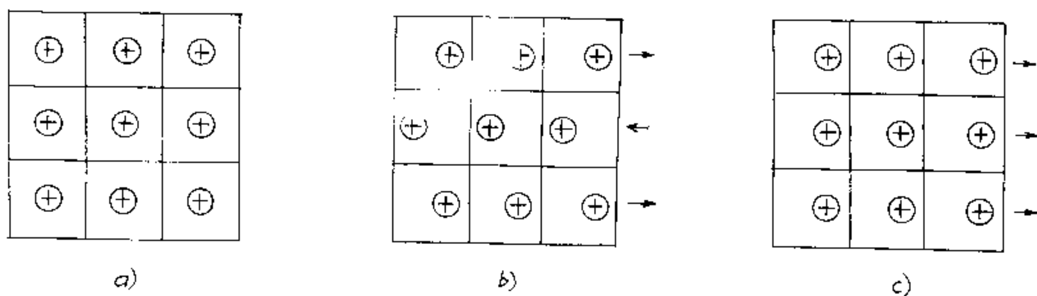


Hình 10.21. Đồ thị phụ thuộc của bình phương tần số vào nhiệt độ (trục bên phải) và dao động quang ngang vào nhiệt độ khi véctơ sóng bằng 0 trong tinh thể $SrTiO_3$ thu được theo kết quả nhiễu xạ nơtron của Cowley. Đường liền cho nhiệt độ Curie (32 ± 5K), đường đứt là đồ thị nghịch đảo của hằng số điện môi (trục bên trái), kết quả của Mitsui và Westphal.

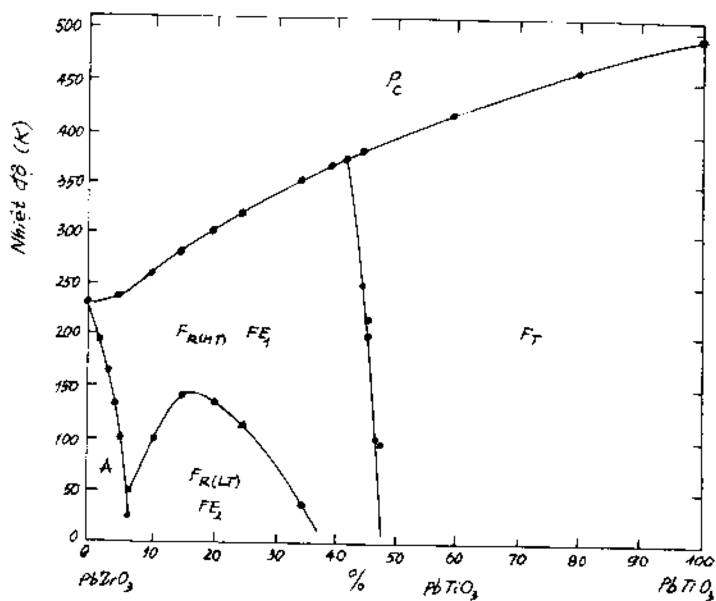


Hình 10.22. Đồ thị phụ thuộc vào nhiệt độ của tần số của phonon quang trong tinh thể xécnhet điện antimoan Sulphoiodide (SbSI). Kết quả tán xạ Raman của C.H. Perry và D. K. Agarawal.

trật tự không phân cực (hoặc hầu như không phân cực).



Hình 10.23. Chưa biến dạng (a), biến dạng phản xécnhet (b) và biến dạng xécnhet (c).



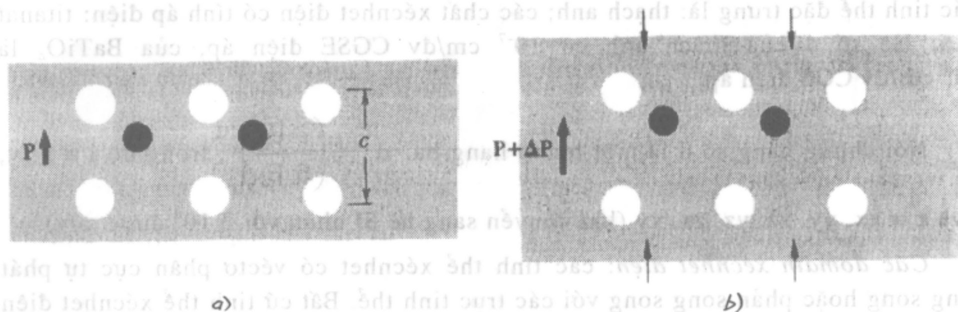
Hình 10.24. Giản đồ trạng thái của hệ $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$:
A - phản xécnhet điện; P - thuận điện; F - xécnhet điện.

Các tinh thể phản xécnhet điện:

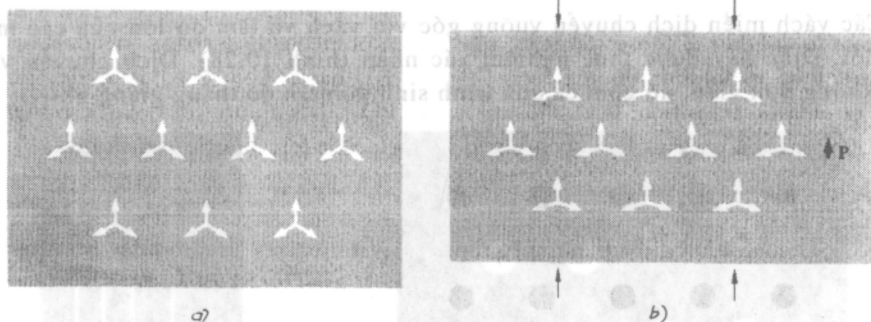
Tinh thể	Nhiệt độ chuyển pha sang trạng thái xécnhet điện (K)
WO_3	1010
$NaNbO_3$	793; 911
$PbZrO_3$	506
$PbHfO_3$	458
$NH_4H_2PO_4$	198

$ND_4D_2PO_4$	242
$NH_4H_2AsO_4$	216
$ND_4D_2AsO_4$	304
$(NH_4)_2H_3IO_6$	254

Hiệu ứng áp điện: Tất cả các tinh thể trong trạng thái xécnhet điện đều có tính chất áp điện. Khi tác động lên tinh thể một ứng suất ngoại thì phân cực điện của nó thay đổi (hình 10.25 và 10.26).



Hình 10.25. Xécnhet điện dưới tác dụng của ứng suất:
a. Tinh thể xécnhet điện không biến dạng (chưa có ứng suất ngoại);
b. Tinh thể xécnhet điện có ứng suất nén véctơ phân cực thay đổi là Δp.



Hình 10.26. Tinh thể $A_3^+B^{3-}$ có đối xứng bậc 3, không phân cực ở trạng thái không ứng suất (a) và có phân cực khi bị biến dạng (b).

Mặt khác nếu đặt tinh thể vào điện trường E thì sẽ có biến dạng trong tinh thể. Phương trình hiệu ứng điện áp được viết trong trường hợp một chiều đơn giản:

$$p = zd + E\chi; \quad e = zs + Ed \quad \text{(hệ CGS)} \qquad (10.36)$$

trong đó p - phân cực, z - ứng suất, d - hệ số biến dạng áp điện, E - điện trường, χ - độ cảm điện môi (khi chuyển sang hệ SI thay χ bằng $\varepsilon_0\chi$), e - biến dạng đàn hồi, s là hệ số cứng chắc đàn hồi.

Đây là phương trình mô tả phân cực khi đặt điện áp ngoài và sự xuất hiện biến dạng dưới tác dụng của điện trường ngoài. Hiệu ứng thuận được dùng để làm đầu nhận cảm biến dạng và để ghi các sóng siêu âm. Hiệu ứng ngược được dùng trong máy phát siêu âm.

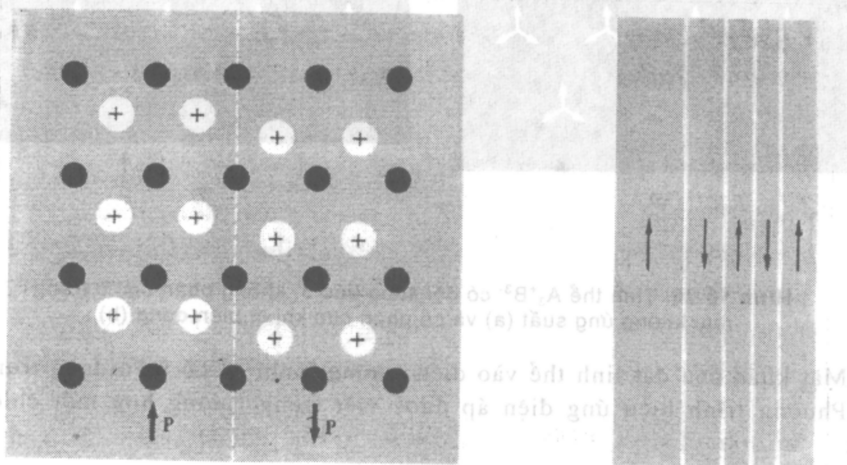
Có nhiều tinh thể có tính áp điện mặc dù chúng không phải là xécnhet điện. Các tinh thể đặc trưng là: thạch anh; các chất xécnhet điện có tính áp điện: titanat bari. Hệ số d của thạch anh cỡ 10^{-7} cm/đv CGSE điện áp, của $BaTiO_4$ là 10^{-5} cm/đv CGS điện áp.

Nói chung hằng số d là một tenxơ hạng ba: $d_{ik} = \left(\frac{\partial e_k}{\partial E_i}\right)_z$, trong đó i ≡ x, y, z và k ≡ xx, yy, zz, yz, zx, xy (khi chuyển sang hệ SI nhân với 3.10^4 được m/v).

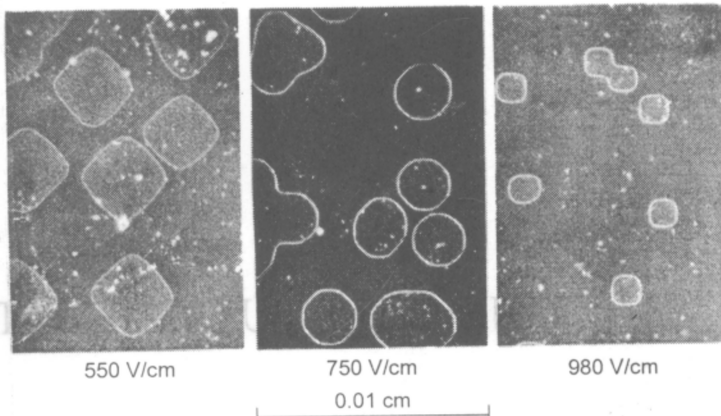
Các domain xécnhet điện: các tinh thể xécnhet có véctơ phân cực tự phát song song hoặc phản song song với các trục tinh thể. Bất cứ tinh thể xécnhet điện nào đều gồm các vùng thể tích (gọi là *domain* hay *miền*) ở đó các mô men phân cực điện hướng theo một chiều, còn ở các domain bên cạnh theo một chiều khác.

Hình 10.27 cho thấy 2 domain cạnh nhau có véctơ phân cực ngược chiều nhau. Toàn tinh thể lại không bị phân cực. Tổng véctơ phân cực của tinh thể thay đổi do sự dịch chuyển vách miền khi có điện trường bên ngoài tác dụng.

Các vách miền dịch chuyển vuông góc với vách và làm độ lớn của các miền thay đổi. Điều này được thực nghiệm xác nhận (hình 10.28). Dịch chuyển vách miền không đơn giản, nó gồm cả quá trình sinh domain do thăng giáng nhiệt.



Hình 10.27. Sơ đồ cấu trúc miền trong xécnhet.



Hình 10.28. Cấu trúc domain (miền) xécnhet điện trong tinh thể titanat bari trên mặt vuông góc với trục c: vách miền tinh thể $BaTiO_3$ được tẩm thực bằng dung dịch axit. Tổng phân cực của tinh thể do phân cực của các miền tăng khi tăng cường độ điện trường từ 550V/cm lên 980V/cm. Trường tổng dọc theo trục c.

Chương XI

TÍNH CHẤT TỪ CỦA CHẤT RẮN

MỞ ĐẦU

Nguồn gốc của mômen từ trong chất rắn liên quan đến 3 yếu tố sau:

1. Sự tồn tại spin của các điện tử. Có thể hiểu mỗi điện tử có một spin hướng lên hoặc xuống, tức có một trong hai giá trị $+\frac{1}{2}$ hay $-\frac{1}{2}$.

2. Sự tồn tại mômen quỹ đạo động lượng của các điện tử chuyển động quanh hạt nhân. Ta viết dưới dạng cổ điển: $\vec{L} = m.[\vec{r}.\vec{v}]$. Trong đó $\vec{r}$ là véctơ bán kính quỹ đạo; $\vec{v}$ là véctơ vận tốc của điện tử và m là khối lượng điện tử.

Về giá trị lượng tử $<L^2> = l(l+1)\hbar$, trong đó số lượng tử quỹ đạo l = 0, 1, 2, 3, ..., (n - 1), tương ứng với trạng thái lượng tử s, p, d, f, ...

Số lượng tử chính n = 1, 2, 3,...

3. Sự thay đổi mômen quỹ đạo khi có từ trường ngoài tác dụng, gọi là mômen cảm ứng.

Hai yếu tố đầu gây ra thành phần từ hoá thuận từ, yếu tố thứ 3 gây ra từ hoá nghịch từ. Trong kim loại và hợp kim cần để ý đến đóng góp của khí điện tử tự do.

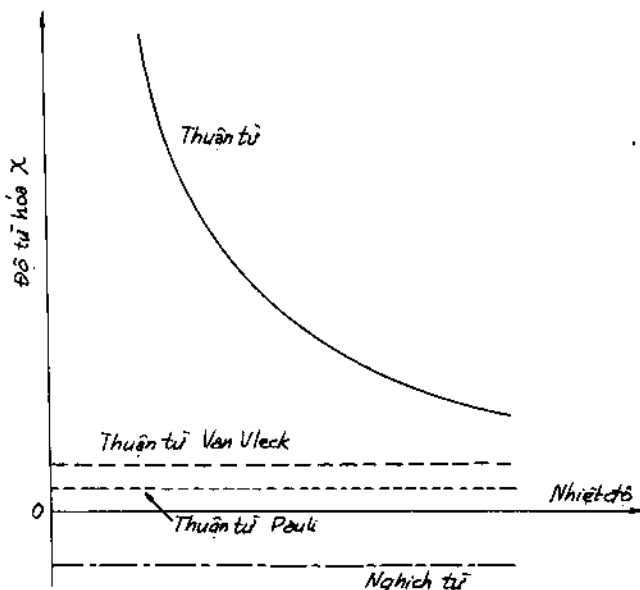
Ví dụ, ở trạng thái cơ bản của nguyên tử hydro trạng thái 1s có mômen quỹ đạo bằng 0 và như vậy mômen từ của nguyên tử liên quan đến spin của điện tử, spin song song với mômen nghịch từ cảm ứng yếu. Còn ở trạng thái $1s^2$ của nguyên tử heli các mômen spin và quỹ đạo đều bằng 0 và như vậy chỉ có thể còn mômen cảm ứng.

Ở các nguyên tử khí trơ có số điện tử điền đầy, số điện tử luôn chấn các mômen spin và quỹ đạo đều bằng 0. Các mômen này chỉ khác 0 trong các nguyên tử chưa điền đầy.

Véctơ từ hoá $\vec{M}$ được xác định như mômen từ của một đơn vị thể tích. Độ từ hoá χ đối với một đơn vị thể tích được định nghĩa:

$$\chi = \frac{M}{B} \text{ (CGS)}$$

hay
$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \text{ (SI)} \tag{11.1}$$



Hình 11.1. Sự phụ thuộc của độ từ hoá của nghịch từ và thuận từ vào nhiệt độ.

trong đó B là cường độ cảm ứng từ của từ trường vĩ mô. Trong cả hai hệ đo χ là đại lượng không thứ nguyên. χ thường tính theo đơn vị khối lượng hoặc mol. Cho mol kí hiệu là χ_m, cho 1 gam đôi khi kí hiệu là σ. Các chất có $\chi < 0$ là nghịch từ, $\chi > 0$ là thuận từ (hình 11.1).

Việc sắp xếp trật tự các mômen từ dẫn tới các trạng thái phức tạp hơn như sắt từ, ferit từ, phản sắt từ, helical (xoắn ốc) v.v..

Hiện tượng thuận từ hạt nhân liên quan đến mômen từ hạt nhân. Các mômen từ hạt nhân nhỏ hơn của điện tử hàng ngàn lần.

§1. PHƯƠNG TRÌNH NGHỊCH TỪ LANGEVIN

Hiện tượng nghịch từ liên quan đến việc các điện tích bên trong thể tích vật có xu hướng chắn từng phần tác động của từ trường ngoài lên thể tích trong vật. Từ định luật Lenz trong lý thuyết cảm ứng điện từ ta thấy dòng điện cảm ứng có chiều sao cho từ trường của nó chống lại sự thay đổi của từ thông qua mạch. Trong cuộn dây không có điện trở như siêu dẫn hay điện tử chuyển động theo quỹ đạo quanh hạt nhân trong nguyên tử luôn tồn tại dòng. Nếu có từ trường ngoài tác động thì dòng đó phải có phản ứng sao cho từ trường của nó chống lại sự tác động của trường ngoài. Như vậy từ trường cảm ứng ngược lại trường ngoài. Trường

nghịch từ còn do các điện tử dẫn trong kim loại đóng góp, sự va đập của các điện tử dẫn không ảnh hưởng đến tính chất nghịch từ này.

Việc giải thích hiện tượng nghịch từ của các nguyên tử và ion dựa trên lý thuyết của Lamor. Thuyết này cho rằng chuyển động của điện tử quanh hạt nhân dưới tác động của từ trường ngoài cũng giống như khi không có trường ngoài trong gần đúng bậc nhất, nhưng có thêm phần tiến động chung với tần số góc:

$$\omega = \frac{eB}{2mc} \text{ (CGS) hay } \omega = \frac{eB}{2m} \text{ (SI)} \qquad (11.2)$$

Phần tiến động Lamor này đại diện cho việc từ trường ngoài gây ra chuyển động tuế sai cho điện tử, dường như mặt phẳng chứa quỹ đạo lệch đi sao cho từ trường của dòng điện quỹ đạo đó chống lại từ trường ngoài.

Phần tiến động Lamor của hệ gồm Z điện tử tương đương với dòng điện theo biểu thức:

I = (điện tích) x (số vòng quay trong đơn vị thời gian)

$$I = (-Ze).\left(\frac{eB}{2\pi.2m}\right) \text{ (SI)} \qquad (11.3)$$

Mômen từ của dòng điện vòng bằng tích *(dòng) × (diện tích của vòng dây).* Nếu coi quỹ đạo là tròn có bán kính ρ thì diện tích "vòng dây" bằng $\pi\rho^2$ và có thể thu được mômen từ:

$$\mu = -\frac{Ze^2B}{4m} < \rho^2 > \text{ (SI) hay } \mu = -\frac{Ze^2B}{4mc^2} < \rho^2 > \text{ (CGS)} \qquad (11.4)$$

Trong đó $<\rho^2> = <x^2> + <y^2>$ là trung bình bình phương khoảng cách tính từ các điện tử tới một trục nào đó qua hạt nhân và song song với từ trường. Trong không gian ba chiều của nguyên tử khoảng cách trung bình các điện tử tới trục:

$$<r^2> = <x^2> + <y^2> + <z^2>$$

Nếu điện tử phân bố đối xứng cầu thì $< r^2 > = \frac{3}{2} < \rho^2 >$.

Giả sử số nguyên tử trong một đơn vị thể tích là N ta có:

$$\chi = \frac{N\mu}{B} = -\frac{NZe^2}{6mc^2} < r^2 > \text{ (CGS)}$$

hay:

$$\chi = \frac{\mu_0 N\mu}{B} = -\frac{\mu_0 NZe^2}{6m} < r^2 > \text{ (SI)} \qquad (11.5)$$

Công thức (11.5) là kết quả cổ điển của Langevin. Kết quả thực nghiệm đo được χ của các tinh thể khí trơ như sau:

Tinh thể	He	Ne	Ar	Kr	Xe
χ_m ($10^{-6}cm^3/mol$)	- 1,9	- 7,2	- 19,4	- 28,0	- 43,0

§2. THUẬN TỪ

Các chất thuận từ có $\chi > 0$, véctơ từ hoá trong vật thuận chiều với từ trường ngoài. Các đóng góp thuận từ có trong:

1. Các nguyên tử, phân tử và sai hỏng mạng ở đó có tổng số điện tử không chẵn. Điều này liên quan đến tổng spin khác 0. Ví dụ như các nguyên tử tự do của natri, khí oxyt nitơ NO, các gốc hữu cơ tự do như trifenimetil $C(C_6H_5)_3$; các tâm F trong tinh thể halogen - kiềm.

2. Các nguyên tử và ion tự do với vỏ điện tử bên trong không điền đầy; các kim loại chuyển tiếp; các ion đẳng điện tử với các nguyên tố chuyển tiếp, các nguyên tố đất hiếm và họ actinit. Ví dụ Mn^{2+}, Gd^{3+}, U^{4+}. Rất nhiều trong số các ion đó có tính thuận từ ngay cả trong các hợp chất rắn, nhưng không phải là không thay đổi được.

3. Một số hợp chất có số chẵn điện tử kể cả các phân tử oxyt và các gốc đôi.

4. Các kim loại.

2.1. Lý thuyết lượng tử về thuận từ

Xét trường hợp chung: Mômen từ của nguyên tử hoặc ion trong không gian tự do được viết dưới dạng:

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{J} = -g\mu_B\vec{J} \qquad (11.6)$$

trong đó mômen động lượng góc toàn phần $\hbar\vec{J}$ bằng tổng của các mômen động lượng quỹ đạo $\hbar\vec{L}$ và mômen động lượng spin $\hbar\vec{S}$. Tỷ số từ cơ γ (hay từ hồi chuyển) là tỷ số giữa mô men từ và mômen cơ.

Hệ số tách vạch quang phổ g đối với một hệ điện tử được xác định theo:

$$g\mu_B = -\gamma\hbar \qquad (11.7)$$

trong đó μ_B là magneton Bohr. g = 2,0023 đối với spin điện tử. Đối với nguyên tử tự do có thể tính g theo công thức Lande':

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad (11.8)$$

Công thức tính Magneton Bohr:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \text{ (CGS) hay } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \text{ (SI)} \qquad (11.9)$$

Nó có giá trị gần bằng mômen từ spin của điện tử tự do.

Các mức năng lượng của hệ trong từ trường được mô tả:

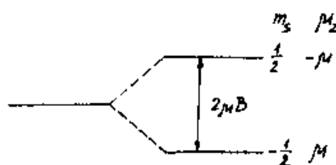
$$E = m_j g\mu_B B = -\vec{\mu}.\vec{B} \qquad (11.10)$$

trong đó m_j là số lượng tử phương vị; giá trị j lấy j, j - 1, ..., - j. Đối với spin tự do, không có mômen quỹ đạo, $m_j = \pm 1/2$ và $g = 2$ nên:

$$E = \pm \mu_B B \qquad (11.11)$$

Trên hình 11.2 là sơ đồ tách các mức năng lượng.

Đối với điện tử có chiều của mômen từ $\vec{\mu}$ ngược với chiều của $\vec{S}$, nên $\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{S}$. Ở trạng thái mức năng lượng thấp mômen từ song song với từ trường.



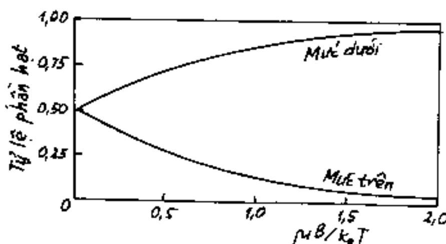
Hình 11.2. Sơ đồ tách các mức năng lượng của một điện tử trong từ trường tác dụng dọc theo chiều dương của trục z.

Nếu hệ chỉ có hai mức cân bằng, lấy $\tau = k_B T$ có:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(\mu B/\tau)}{\exp(\mu B/\tau) + \exp(-\mu B/\tau)} \qquad (11.12)$$

và $$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp(-\mu B/\tau)}{\exp(\mu B/\tau) + \exp(-\mu B/\tau)} \qquad (11.13)$$

trong đó N_1, N_2 là số hạt ở mức trên và mức dưới, còn $N = N_1 + N_2$ là tổng số nguyên tử. Trên hình 11.3 là sự phụ thuộc của mật độ hạt ở hai trạng thái trên vào nhiệt độ.



Hình 11.3. Mật độ của các hạt ở mức trên và mức dưới của hệ hai mức ở trạng thái cân bằng nhiệt tại nhiệt độ T trong từ trường B. Giá trị mômen từ tỷ lệ với hiệu toạ độ hai đường cong.

Hình chiếu của mômen từ của hạt ở trạng thái trên lên phương của từ trường bằng - μ còn của hạt mức dưới là μ. Từ hoá tổng cộng của tất cả N hạt là:

$$M = (N_1 - N_2)\,\mu = N\mu\frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

$$= M\mu.\tanh x \qquad (11.14)$$

trong đó $x \equiv \mu B/k_B T$. Đối với $x << 1$ có $\tanh x \approx x$, vậy từ hoá:

$$M \approx N\mu(\mu B/k_B T) \qquad (11.15)$$

Hệ thức (11.15) có dạng của định luật Curie:

$$\frac{M}{B} = \frac{C}{T} \qquad (11.16)$$

trong đó C là hằng số Curie. Kết quả thực nghiệm cho thấy $1/\chi$ phụ thuộc vào nhiệt độ T phù hợp với (11.16). Trên thực tế (11.14) là trường hợp riêng của hàm Brillouin tính cho trường hợp nguyên tử có mômen động lượng. Kết quả sử dụng hàm Brillouin gần đúng cũng cho:

$$\frac{M}{B} \cong \frac{Np^2\mu^2{}_B}{3k_BT} = \frac{C}{T}$$

trong đó $p \equiv g[J(J+1)]^{1/2}$ là số magneton Bohr hữu hiệu.

Ion các nguyên tố đất hiếm: Các ion đất hiếm giống nhau về tính chất hoá học. Chúng có tính chất từ rất đặc biệt: một mặt chúng thay đổi theo quy luật, một mặt có những phức tạp trong thực nghiệm quan sát được và trong việc giải thích các kết quả đó.

Bảng 11.1

Cấu hình lớp vỏ điện tử, mức cơ bản và tính chất từ của ion đất hiếm

Ion	Cấu hình	Mức cơ bản	p (tính) ≡ $g[J(J+1)]^{1/2}$	p (ngoại suy từ thực nghiệm)
Cerium Ce^{3+}	$4f^1 5s^2 p^6$	$^2F_{5/2}$	2,54	2,4
Praseodymium Pr^{3+}	$4f^2 5s^2 p^6$	$^3H_4$	3,58	3,5
Neodymium Nd^{3+}	$4f^3 5s^2 p^6$	$^4I_{9/2}$	3,62	3,5
Promethium Pm^{3+}	$4f^4 5s^2 p^6$	$^5I_4$	2,68	-
Samarium Sm^{3+}	$4f^5 5s^2 p^6$	$^6H_{5/2}$	0,84	1,5
Europium Eu^{3+}	$4f^6 5s^2 p^6$	$^7F_0$	0	3,4
Gadolinium Gd^{3+}	$4f^7 5s^2 p^6$	$^8S_{7/2}$	7,94	8,0
Terbium Tb^{3+}	$4f^8 5s^2 p^6$	$^7F_6$	9,72	9,5
Dysprosium Dy^{3+}	$4f^9 5s^2 p^6$	$^6H_{15/2}$	10,63	10,6
Holmium Ho^{3+}	$4f^{10} 5s^2 p^6$	$^5I_8$	10,60	10,4
Erbium Er^{3+}	$4f^{11} 5s^2 p^6$	$^4I_{15/2}$	9,54	9,5
Thulium Tm^{3+}	$4f^{12} 5s^2 p^6$	$^3H_6$	7,57	7,3
Ytterbium Yb^{3+}	$4f^{13} 5s^2 p^6$	$^2F_{7/2}$	4,54	4,5

Các tính chất của ion hoá trị 3 tương tự nhau vì lớp ngoài của vỏ điện tử có cấu hình $5s^2 5p^6$ giống như của xenon trung hoà. Bảng 11.1 cho thấy, trong lanthanum và sau đó bắt đầu từ các nguyên tử đất hiếm có lớp 4f trống, rồi cerium có 1 điện tử ở lớp 4f; sau nữa số điện tử ở lớp 4f tăng lên cho tới $4f^{13}$ ở ytterbium và $4f^{14}$ ở lutecium. Bán kính ion hoá trị 3 giảm từ 11,1Å đến 0,94Å. Đó là sự co hẹp của họ lantan.

Sự khác nhau về từ tính của ion này so với ion khác trong nhóm là do lớp điện tử 4f, bán kính lớp 4f chỉ cỡ 0,3Å. Thậm chí trong kim loại chúng vẫn bảo toàn các tính chất nguyên tử của chúng. Đây là nhóm nguyên tố có đặc tính từ rất thú vị. Trạng thái cơ bản của chúng không bị ảnh hưởng bởi các tương tác trong tinh thể hoặc các liên kết hoá học.

Qui tắc Hund: Qui tắc Hund áp dụng cho các điện tử của vỏ điện tử, nó khẳng định rằng trạng thái cơ bản phải đảm bảo các yêu cầu sau:

1. Giá trị spin cực đại toàn phần S phải thoả mãn nguyên lý Pauli.

2. Giá trị cực đại của mômen động lượng quỹ đạo L (mômen quỹ đạo góc) phải phù hợp với giá trị S.

3. Giá trị mômen động lượng toàn phần bằng $|L - S|$ nếu lớp vỏ điện tử điền đầy ít hơn một nửa và bằng L + S nếu lớp vỏ điện tử điền đầy hơn một nửa. Khi đúng một nửa được điền đầy thì L = 0, do đó J = S.

Trong bảng 11.2 dưới đây là ứng dụng quy tắc Hund cho lớp d (l = 2). Đối với lớp f (l = 3) cũng có thể làm tương tự ta sẽ thu được trạng thái cơ bản của ion đất hiếm như trên bảng 11.1.

Bảng 11.2

Trạng thái cơ bản của các ion với lớp d không điền đầy hoàn toàn theo quy tắc Hund

n	$l_z = 2$	1	0	- 1	- 2	S	$L = \|\sum l_z\|$	$\bar{J}$	Kí hiệu
1	↓					1/2	2	3/2 ↑	$^2D_{3/2}$
2	↓	↓				1	3	2 J = |L-S|	$^3F_2$
3	↓	↓	↓			3/2	3	3/2 ↓	$^4F_{3/2}$
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0	$^5D_0$
5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2	$^6S_{5/2}$
6	↓↑	↑	↑	↑	↑	2	2	4 ↑	$^5D_4$
7	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	3/2	3	9/2 J = L + S	$^4F_{9/2}$
8	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	1	3	4	$^3F_4$
9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	1/2	2	5/2	$^2D_{5/2}$
10	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	0	0 ↓	$^1S_0$

Trên cơ sở nguyên tắc 1 của Hund có nguyên lý Pauli và lực đẩy Coulomb giữa các điện tử. Không cho phép hai điện tử có cùng chiều spin cùng chỗ. Xét về tương tác Coulomb, thế năng hai spin cùng chiều nhỏ hơn nhiều so với hai spin ngược chiều.

Quy tắc thứ 2 của Hund dùng trong tính số vạch quang phổ.

Quy tắc thứ 3 là hệ quả của dấu tương tác spin - quỹ đạo. Đối với một điện tử riêng biệt năng lượng là cực tiểu khi spin của nó phản song song với mômen động

lượng quỹ đạo. Nhưng các cặp năng lượng thấp m_L, m_S sẽ từ từ mất đi khi ta thêm số điện tử vào vỏ. Theo nguyên lý Pauli khi lớp vỏ được điền đầy quá một nửa, thì trạng thái năng lượng thấp nhất phải có mômen spin song song với mômen quỹ đạo.

Các ion nhóm sắt: Sự khác nhau giữa ion nhóm sắt và ion đất hiếm là lớp vỏ điện tử 3d. Các điện tử lớp 3d của nhóm sắt chịu tác động mạnh của từ trường do ion bên cạnh gây ra, điều đó làm từ trường trong tinh thể không đồng nhất. Tương tác của các ion thuận từ với trường tinh thể gây ra hai hiệu ứng:

1. Liên hệ giữa véc tơ $\vec{L}$ và $\vec{S}$ bị vi phạm nghiêm trọng cho nên không thể phân loại nhờ các giá trị J.

2. (2L + 1) mức con ứng với mức L và các mức suy biến trong nguyên tử tự do sẽ bị chẻ trong trường tinh thể.

Bảng 11.3 cho thấy số magneton hữu hiệu của các ion nhóm sắt; trạng thái cơ bản của chúng đúng như trên bảng 11.2.

Bảng 11.3

Số magneton hữu hiệu của ion nhóm sắt

Ion	Cấu hình	Mức cơ bản	p(tính) = $g[J(J+1)]^{1/2}$	p(tính) = $2[S(S+1)]^{1/2}$	p (TN)
Ti^{3+}, V^{4+}	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	1,55	1,73	1,8
V^{3+}	$3d^2$	$^3F_2$	1,63	2,83	2,8
Cr^{3+}, V^{2+}	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	0,77	3,87	3,8
Mn^{3+}, Cr^{2+}	$3d^4$	$^5D_0$	0	4,90	4,9
Fe^{3+}, Mn^{2+}	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe^{2+}	$3d^6$	$^5D_4$	6,70	4,90	5,4
Co^{2+}	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	6,63	3,87	4,8
Ni^{2+}	$3d^8$	$^3F_4$	5,59	2,83	3,2
Cu^{2+}	$3d^9$	$^2D_{5/2}$	3,55	1,73	1,9

Bảng 11.3 cho thấy số magneton tính theo $p = 2[S(S+1)]^{1/2}$ phù hợp với thực nghiệm, điều đó cho thấy mômen quỹ đạo không có đóng góp.

Độ từ hoá thuận từ của các điện tử dẫn

Năm 1927 W. Pauli trên cơ sở thống kê Fermi - Dirac cho thấy rằng các kim loại chỉ là thuận từ yếu. Đó là do đóng góp của các điện tử dẫn.

Dưới đây ta xem xét vấn đề một cách định tính như sau. Từ (11.15) suy ra rằng sác xuất định hướng song song với từ trường B của tổng spin nguyên tử lớn

hơn sác xuất định hướng phản song song $\mu B/k_BT$ lần. Nếu ta có N nguyên tử thì đóng góp tổng cộng vào từ hoá là $N\mu^2B/k_BT$. Nghĩa là bằng cách này ta thu được giá trị cổ điển. Nhưng thực nghiệm cho thấy giá trị của độ từ hoá các kim loại phi từ không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Có thể lý giải vấn đề trên như sau: Phần lớn các điện tử dẫn trong kim loại có sắc xuất quay spin theo hướng trường ngoài bằng 0 vì các trạng thái song song dưới mức Fermi đều đã bị chiếm. Chỉ có phần nhỏ các điện tử với năng lượng k_BT ở phần đỉnh mức Fermi mới có cơ hội quay spin theo hướng từ trường. Như vậy chỉ có một phần T/T_F của tổng số điện tử có đóng góp vào từ hoá vậy:

$$M = \frac{N\mu^2B}{k_BT}.\frac{T}{T_F} = \frac{N\mu^2}{k_BT_F}B \qquad (11.17)$$

Từ (11.17) thấy rằng từ hoá không phụ thuộc vào nhiệt độ và có giá trị cùng cỡ với thực nghiệm.

Ta có thể thu được biểu thức chính xác hơn cho từ hoá với mô hình khí điện tử tự do đã ứng dụng để tính nhiệt dung. Giả thiết rằng $T << T_F$ và điện tử trong trường ngoài B có hai mức năng lượng $(\varepsilon + \mu B)$ và $(\varepsilon - \mu B)$ ứng với spin thuận và ngược từ trường B (hình 11.4). Nồng độ điện tử có spin thuận theo từ trường ngoài là:

$$N_+ = \frac{1}{2}\int_{-\mu B}^{\varepsilon_F} d\varepsilon f(\varepsilon)D(\varepsilon + \mu B) \approx \frac{1}{2}\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon f(\varepsilon)D(\varepsilon) + \tfrac{1}{2}\mu BD(\varepsilon_F) \qquad (11.18)$$

trong đó $f(\varepsilon)$ là hàm phân bố Fermi - Dirac; $D(\varepsilon + \mu B)/2$ là hàm mật độ trạng thái của các spin định hướng thuận chiều với từ trường.

Tương tự ta có nồng điện tử có spin phản song song với từ trường ngoài:

$$N_- = \frac{1}{2}\int_{\mu B}^{\varepsilon_F} d\varepsilon f(\varepsilon)D(\varepsilon - \mu B) \approx \frac{1}{2}\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon f(\varepsilon)D(\varepsilon) - \tfrac{1}{2}\mu BD(\varepsilon_F) \qquad (11.19)$$

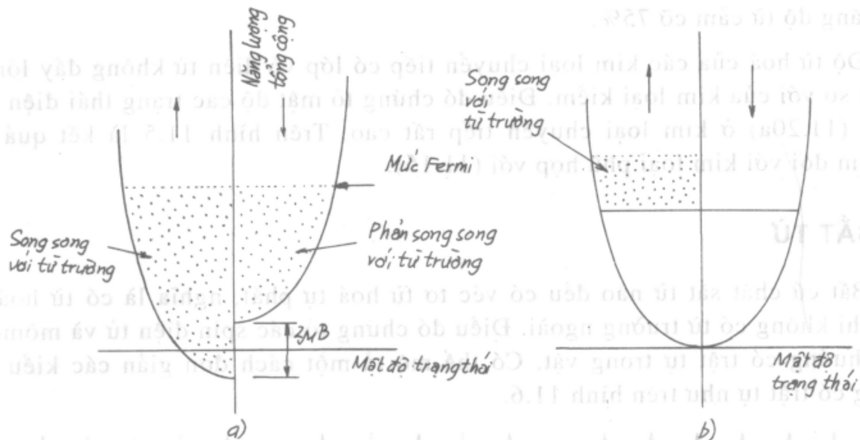
Theo định nghĩa từ hoá bằng hiệu $(N_+ - N_-)$ nhân với mômen từ μ:

$$M = \mu\,(N_+ - N_-) = \mu^2BD(\varepsilon_F)$$

Lấy $D(\varepsilon_F) = \dfrac{3}{2}.\dfrac{N}{\varepsilon_F}$ ta có:

$$M = \frac{3N\mu^2}{2k_BT_F}B \qquad (11.20a)$$

Biểu thức từ hoá Pauli (11.20a) khác với (11.17) hệ số $\dfrac{3}{2}$.



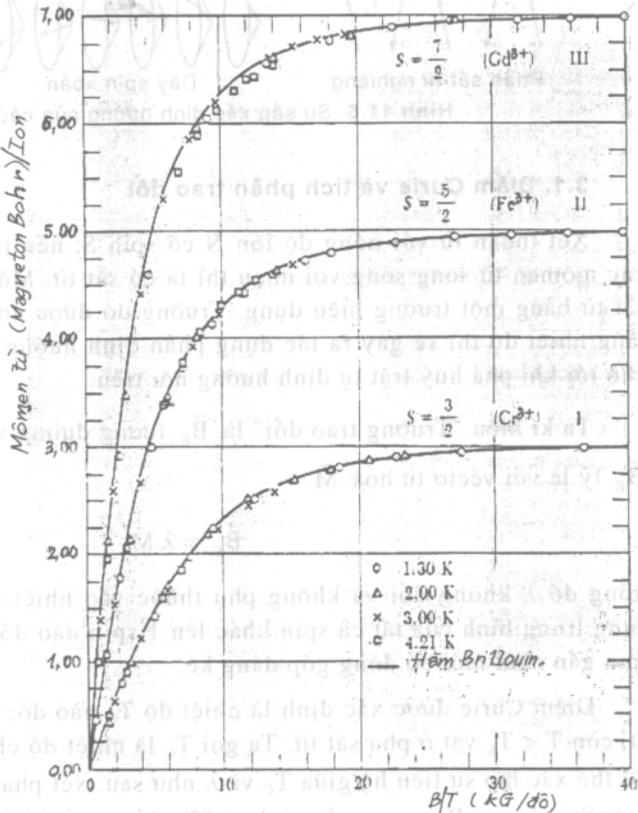
Hình 11.4. Thuận từ điện tử Pauli ở 0K vùng chấm (a) là các mức bị chiếm; bên trái spin hướng lên, bên phải hướng xuống. Mức Fermi là cao nhất. Số dư spin hướng lên (b).

Kết quả trên thu được với giả thiết từ trường ngoài không ảnh hưởng đến chuyển động trong không gian của điện tử.

Trên thực tế từ trường ngoài có ảnh hưởng đến hàm sóng của điện tử. Theo Landau yếu tố này sinh ra mômen nghịch từ cỡ $-\frac{1}{3}$ của thuận từ. Do vậy từ hoá toàn phần của khí điện tử tự do còn:

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F} B \qquad (11.20b)$$

Ngoài thuận từ điện tử còn cần tính đến phản từ của các gốc ion, các hiệu ứng liên quan đến cấu trúc vùng năng lượng và tương tác spin - spin. Trong kim loại Na hiệu ứng tương tác



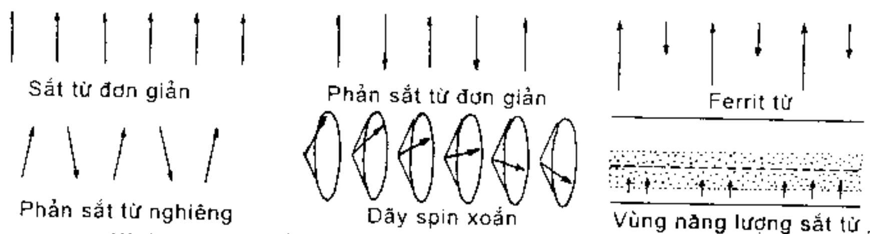
Hình 11.5. Sự phụ thuộc từ hoá của kim loại vào nhiệt độ.

làm tăng độ từ cảm cỡ 75%.

Độ từ hoá của các kim loại chuyển tiếp có lớp vỏ điện tử không đầy lớn hơn nhiều so với của kim loại kiềm. Điều đó chứng tỏ mật độ các trạng thái điện tử có trong (11.20a) ở kim loại chuyển tiếp rất cao. Trên hình 11.5 là kết quả thực nghiệm đối với kim loại phù hợp với (11.15).

§3. SẮT TỪ

Bất cứ chất sắt từ nào đều có véc tơ từ hoá tự phát, nghĩa là có từ hoá hữu hạn khi không có từ trường ngoài. Điều đó chứng tỏ các spin điện tử và mômen từ định hướng có trật tự trong vật. Có thể mô tả một cách đơn giản các kiểu định hướng có trật tự như trên hình 11.6.



Hình 11.6. Sự sắp xếp định hướng của các spin điện tử.

3.1. Điểm Curie và tích phân trao đổi

Xét thuận từ với nồng độ ion N có spin S; nếu tương tác trong tinh thể làm các mômen từ song song với nhau thì ta có sắt từ. Mô tả tương tác như vậy trong sắt từ bằng một trường hiệu dụng. Trường đó được gọi là "Trường trao đổi". Nếu tăng nhiệt độ thì sẽ gây ra tác dụng phản định hướng do dao động nhiệt tăng lên cho tới khi phá huỷ trật tự định hướng nói trên.

Ta kí hiệu "Trường trao đổi" là $\vec{B}_E$ tương đương về tác dụng định hướng. Coi $\vec{B}_E$ tỷ lệ với véctơ từ hoá $\vec{M}$:

$$\vec{B}_E = \lambda \vec{M} \tag{11.21}$$

trong đó λ không đổi và không phụ thuộc vào nhiệt độ. (11.21) được coi là tác dụng trung bình của tất cả spin khác lên 1 spin nào đó. Trên thực tế chỉ có những spin gần nhất mới có đóng góp đáng kể.

Điểm Curie được xác định là nhiệt độ T_C nào đó; nếu $T > T_C$ vật ở pha thuận từ, còn $T < T_C$ vật ở pha sắt từ. Ta gọi T_C là nhiệt độ chuyển pha *thuận từ - sắt từ*. Có thể xác lập sự liên hệ giữa T_C và λ như sau: xét pha thuận từ dưới tác dụng của từ trường ngoài B_a trong mẫu sinh ra "Trường trao đổi" hữu hạn B_E. Nếu kí hiệu χ_P là độ từ hoá thuận từ, ta có:

$$M = \chi_P(B_a + B_E) \text{ (CGS) hay } \mu_0 M = \chi_P(B_a + B_E) \text{ (SI)} \qquad (11.22)$$

Cách viết tỷ lệ như trên chỉ khi độ trật tự của spin nhỏ, nghĩa là ở trạng thái thuận từ. Theo định luật Curie (11.16), độ từ hoá thuận từ $\chi_P = C/T$, trong đó C là hằng số Curie. Lúc đó ta có $MT = C(B_a + \lambda M)$ và:

$$\chi = \frac{M}{B_a} = \frac{C}{T - C\lambda} \text{ (CGS)} \qquad (11.23)$$

Khi $T = C\lambda$, độ từ hoá có giá trị đặc biệt. Tại nhiệt độ này và nhiệt độ thấp hơn có từ hoá tự phát vì nếu $\chi \to \infty$ vẫn có thể tồn tại giá trị hữu hạn của M khi $B_a = 0$. Gọi $T_C = C\lambda$, ta có định luật Curie - Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \qquad (11.24)$$

Định luật này mô tả sự phụ thuộc độ từ hoá vào nhiệt độ trong vùng thuận từ $T > T_C$. Khi tới gần điểm Curie các tính toán chi tiết cho thấy:

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)^{1,33}} \qquad (11.25)$$

Kết quả này phù hợp với thực nghiệm. Khi $T \to T_C$ từ trên xuống và dưới lên ta cần thay số mũ 1,33 bằng các số mũ γ và β tương ứng (bảng 11.5).

Bảng 11.5

Khi $T \to T_C$ từ trên xuống $\chi \sim (T - T_C)^{-\gamma}$; khi T tiến từ dưới lên thì từ hoá $M_S \sim (T_C - T)^{\beta}$. Có thể lấy gần đúng $\gamma = 1$ và $\beta = 1/2$.

	γ	β	T_C (K)
Fe	1,33 ± 0,015	0,34 ± 0,04	1043
Co	1,21 ± 0,04	--	1388
Ni	1,35 ± 0,02	0,42 ± 0,07	627,2
Gd	1,3 ± 0,1	--	292,5
CrO_2	1,63 ± 0,02	--	386,5
$CrBr_3$	1,215 ± 0,02	0,368 ± 0,005	32,56
EuS	-	0,33 ± 0,015	16,50

Trường trao đổi còn có thể tính theo mô hình Heidenberg dựa trên tương tác của các spin gần nhất thể hiện bằng *tích phân trao đổi* J; từ đó thu được sự liên hệ của hằng số λ:

$$\lambda = \frac{2Jz\Omega}{g^2\mu_B^2} \quad \text{với } J = \frac{3k_B T_C}{2zS(S+1)} \qquad (11.26)$$

trong đó z là số nguyên tử gần nhất, Ω là thể tích của 1 nguyên tử.

3.2. Sự phụ thuộc của từ hoá bão hoà vào nhiệt độ

Để tìm sự phụ thuộc của từ hoá bão hoà dưới điểm Curie phụ thuộc vào nhiệt độ ta có thể tính như đã làm đối với thuận từ ở §2, nhưng thay cho định luật Curie ta dùng hàm Brillouin:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} c\tanh\frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} c\tanh\frac{\lambda}{2J} \qquad (11.27)$$

trong biểu thức $M = NgJ\mu_B B_J(x)$, với $x \equiv gJ\mu_B B/K_B T$ còn J là số lượng tử với 2J + 1 mức năng lượng cách đều.

Với trường ngoài $B_a = 0$, thay $B_E = \lambda M$ ta được phương trình:

$$M = N\mu \tanh(\frac{\mu\lambda M}{k_B T}) \qquad (11.27a)$$

Phương trình (11.27a) có thể giải được bằng phương pháp đồ thị với đổi biến:

$$t = k_B T/N\mu^2\lambda \text{ và } m = M/N\mu$$

do đó:

$$m = \tanh(m/t) \qquad (11.27b)$$

Kết quả giải với các giá trị t khác nhau được trình bày trên hình 11.7. Từ đây có:

$$T_C = N\mu^2\lambda / k_B T$$

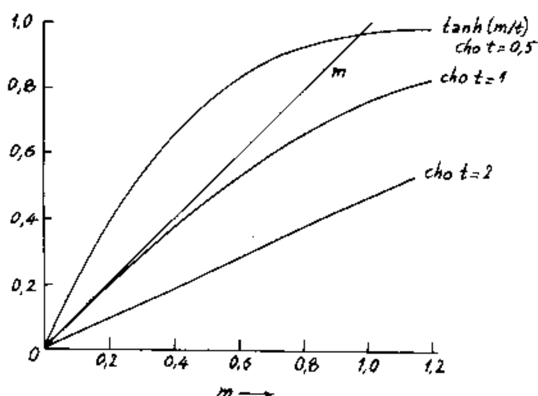
Tại 0K từ hoá đạt bão hoà. Khi nhiệt độ tăng lên sắt từ chuyển dần về trạng thái thuận từ (hình 11.8). Ở nhiệt độ $T << T_C$, lấy gần đúng tanh ở (11.27a) có:

$$\Delta M = 2N\mu.\exp(-2\lambda\mu^2/k_B T) \qquad (11.28)$$

Với $\Delta M = M(0) - M(T)$, kết quả (11.28) khá xa so với thực nghiệm.

Biểu thức thu được từ thực nghiệm là:

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = AT^{\frac{3}{2}} \qquad (11.29)$$



Hình 11.7. Nghiệm của phương trình (11.27b): khi t = 2 được m = 0, không có từ trường; khi t = 1 hay $T = T_C$ đường m tiếp tuyến với tanh(m), điểm cắt nhau tại gốc toạ độ, vậy $T = T_C$ là nhiệt độ tới hạn và ứng với trạng thái sắt từ; t = 0,5 điểm cắt tại m = 0,94Nμ đây là vùng sắt từ. Khi T → 0 điểm cắt dịch về giá trị m = 1 ứng với sự sắp xếp song song của tất cả các véc tơ từ hoá ở 0K.

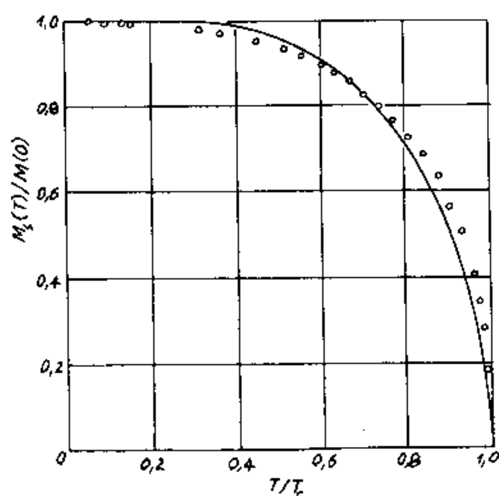
trong đó A là hằng số có giá trị (7,5 ± 0,2)10^{-6} độ$^{-3/2}$ đối với Niken và (3,4 ± 0,2)10^{-6} độ$^{-3/2}$ đối với sắt.

3.3. Từ hoá bão hoà ở độ không tuyệt đối

Ở nhiệt độ 0K từ hoá được coi là bão hoà, vì không có thăng giáng nhiệt, vậy:

$$M_S(0) = n_B.N.\ \mu_B \quad (11.30)$$

trong đó N là số đơn vị theo công thức trong một đơn vị thể tích. Từ đây có thể xác định số magneton Bohr hữu hiệu của sắt từ (xem bảng 11.5). Lưu ý, không nhầm n_B với số magneton Bohr hữu hiệu p của thuận từ trong các bảng 11.1 và 11.3



Hình 11.8. Từ hoá bão hoà của niken phụ thuộc vào nhiệt độ; đường liền là kết quả tính lý thuyết với s = 1/2. Các điểm thực nghiệm của P. Weiss và R. Forrer.

Bảng 11.5
Tinh thể sắt từ

Chất	Từ hoá M_S (Gauss)		n_B (0K) / (đơn vị công thức)	Nhiệt độ Curie (K)
	T Phòng	0K		
Fe	1717	1740	2,22	1043
Co	1400	1446	1,72	1388
Ni	485	510	0,606	627
MnAs	670	870	3,4	318
CrO_2	515	----	2,03	386
$FeOFe_2O_3$	480	----	4,1	858
$Y_3Fe_5O_{12}$	130	200	5,0	560

Các giá trị n_B không nguyên do nhiều nguyên nhân; nguyên nhân thứ nhất là tương tác spin - quỹ đạo có thể dẫn tới cộng thêm hoặc trừ bớt đi mômen từ quỹ đạo. Nguyên nhân thứ hai có thể do các điện tử dẫn gây ra từ hoá địa phương trong vùng gốc ion thuận từ.

Nguyên nhân thứ ba được mô tả trên hình 11.9, nếu hình chiếu của 1 spin là -S, còn của 2 spin là + S thì trung bình có spin $\frac{1}{3}$S như vậy giá trị véctơ từ hoá trung bình trên một đơn vị công thức là một phân số.

Ví dụ, trong nguyên tử Cu có 29 điện tử với cấu trúc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ và trong vùng 3d có 5 spin quay lên và 5 spin quay xuống, nên M(0) = 0; Còn trong Ni có 28 điện tử với vùng con 3d↑ điền đầy hoàn toàn với 5 điện tử, vùng con 3d↓ điền đầy 4,46 điện tử và 0,54 lỗ, vậy từ hoá tổng cộng là $0{,}54\mu_B$/nguyên tử.



Hình 11.9. Định hướng các spin.

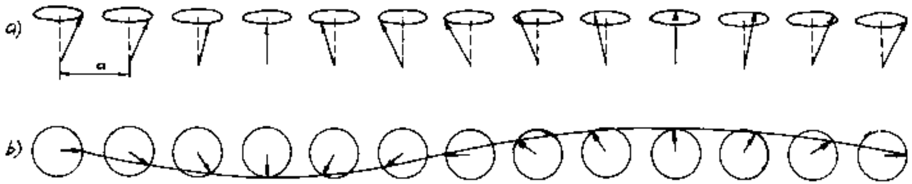
3.4. Sóng spin - Magnon

Trong mô tả đơn giản ta coi các spin định hướng song song hoặc phản song song (hình 11.6). Nhưng do thăng giáng nhiệt các spin có thể dao động trên các mặt nón, trục của các nón này song song với nhau (hình 11.10). Giả sử có n spin, các spin này tương tác lẫn nhau theo mô hình Heisenberg:

$$U = -2J\sum_{p=1}^{n}\vec{S}_p.\vec{S}_{p+1} \qquad (11.31)$$

trong đó J là tích phân trao đổi còn $\hbar\vec{S}_p$ là mômen spin động lượng của điện tử tại nút thứ p. Bài toán giống như xét dao động hạt trong chương dao động mạng với phương trình:

$$\hbar\frac{d\vec{S}_p}{dt} = \vec{\mu}_p x\vec{B}_p \qquad (11.32)$$



Hình 11.10. Sóng spin trên chuỗi thẳng các spin (a) và nhìn từ trên đỉnh nón xuống (b) cho thấy bước sóng.

Vế phải là mômen quay của trường hiệu dụng $\vec{B}_p$ của các spin còn lại tác dụng lên $\vec{S}_p$. Với nghiệm $S_p^X = Ue^{i(pka-\omega t)}$ và $S_p^Y = Ve^{i(pka-\omega t)}$ ta thu được phương trình tán sắc [1]:

$$\hbar\omega = 4JS(1-\cos ka) \qquad (11.33)$$

Biểu thức (11.33) có dạng như phương trình (3.9b) của phonon. Như vậy cũng có thể lượng tử hoá các dao động spin và có magnon với năng lượng:

$$\varepsilon_k = (n_k + \tfrac{1}{2})\hbar\omega_k \qquad (11.34)$$

Áp dụng phân bố Planck, định luật $T^{3/2}$ của Block được xác lập:

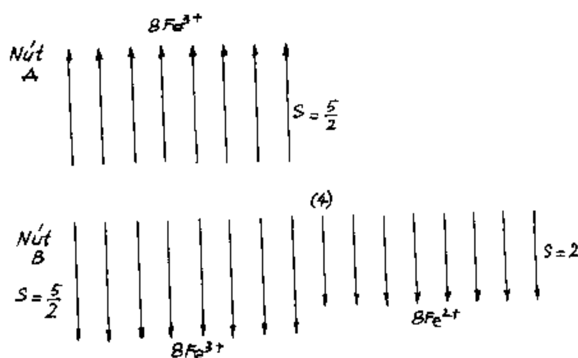
$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{0{,}058}{SQ}\left(\frac{k_B T}{2JS}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{11.35}$$

trong đó Q số nguyên tử trong một ô mạng.

Để nghiên cứu cấu trúc từ người ta xử dụng tán xạ nơtron vì nơtron có mômen từ riêng và không có điện tích. Ảnh nhiễu xạ nơtron cho phép xác định sự phân bố, phương của các mômen từ cũng như độ lớn của chúng.

§4. FERRIT TỪ

Ferrit từ là vật liệu gồm các oxýt sắt từ như $FeOFe_2O_3$, $Mn_3Fe_5O_{12}$, $Y_3Fe_5O_{12}$ ... Trong các oxyt này độ lớn của các mômen từ của các ion khác nhau, nên sau khi khử các mômen từ phản song song, mômen từ tổng hợp khác không. Trên hình 11.11 là giả thiết của Neel đối với tinh thể $FeOFe_2O_3$.



Hình 11.11. Sơ đồ các mômen spin trong magnetit $FeOFe_2O_3$ các spin Fe^{3+} phản song song, chỉ còn lại các spin của Fe^{2+}.

Nhiệt độ Curie của ferrit từ: Coi nút A và B có hằng số Curie riêng C_A và C_B. Mỗi nút có véc tơ từ hoá riêng. Định luật Curie có dạng:

$$\begin{aligned} M_A T &= C_A(B_a - \mu M_B) \\ M_B T &= C_B(B_a - \mu M_A) \end{aligned} \tag{11.36}$$

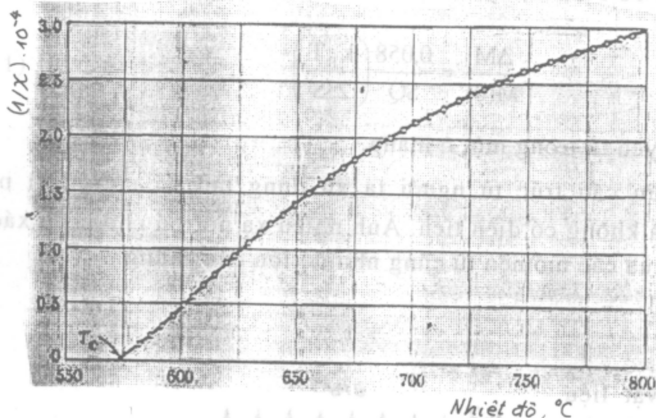
Hệ phương trình (11.36) có nghiệm cho M_A và M_B khi:

$$\begin{vmatrix} T & \mu C_A \\ \mu C_B & T \end{vmatrix} = 0 \tag{11.37}$$

Lấy $T_C = \mu(C_A C_B)^{1/2}$ là nhiệt độ Curie ta có:

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{B_a} = \frac{(C_A + C_B)T - 2\mu C_A C_B}{T^2 - T_C^2} \tag{11.38}$$

Đối với Ferrit từ phụ thuộc của χ vào nhiệt độ phức tạp hơn của sắt từ. Trên hình 11.12 là kết quả đo cho $FeOFe_2O_3$.



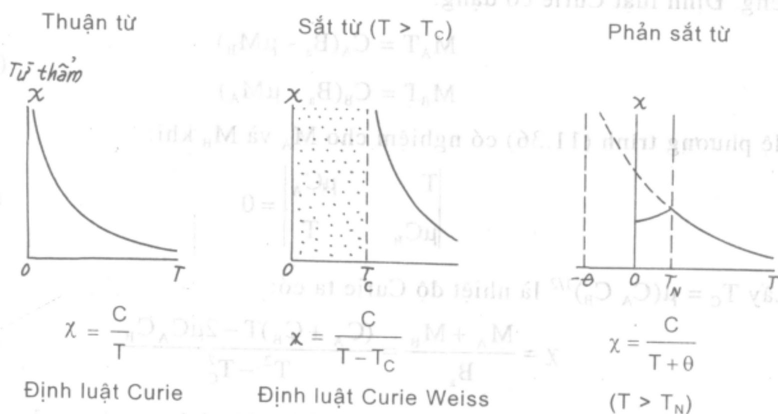
Hình 11.12. Sự phụ thuộc nghịch đảo độ từ hoá ($1/\chi$) vào nhiệt độ tinh thể $FeOFe_2O_3$.

§5. PHẢN SẮT TỪ

Phản sắt từ có cấu trúc phản song song của các spin. Trật tự này tồn tại trong các oxyt như MnO, FeO, NiO, CoO hay các hợp chất như MnS, $FeCl_2$... Có thể hiểu sắp xếp spin tại hai loại nút phản song song tương tự như trong ferrit từ nhưng có $C_A = C_B$. Lấy $T_N = \mu C$ là nhiệt độ Neel, (11.38) có dạng:

$$\chi = \frac{2CT - 2\mu C^2}{T^2 - (\mu C)^2} = \frac{2C}{T + \mu C} = \frac{2C}{T + T_N} \qquad (11.39)$$

Hình 11.13 cho thấy sự phụ thuộc của độ từ hoá thuận từ, sắt từ và phản sắt từ vào nhiệt độ.



Hình 11.13. Sự phụ thuộc của độ từ hoá χ vào nhiệt độ.

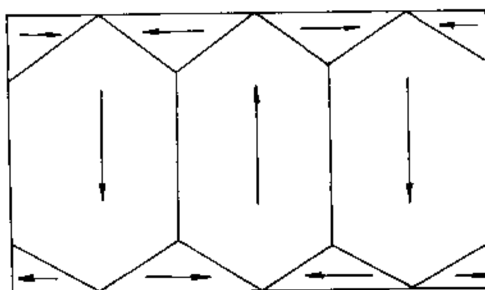
Thực nghiệm ở $T > T_N$ cho:

$$\chi = \frac{2C}{T + \theta} \qquad (11.40)$$

Có thể xem xét các spin trong phản sắt từ dao động trên mặt nón tương tự như đã xét trong sắt từ. Từ đây cũng thu được định luật tán sắc tương ứng. Khi lượng tử hoá các dao động này ta có các magnon phản sắt từ.

§6. DOMAIN SẮT TỪ (MIỀN TỪ)

Ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ Curie các mômen từ của điện tử trong sắt từ định hướng song song với nhau trong khuôn khổ những thể tích vi mô. Từ hoá của cả mẫu nhỏ hơn từ hoá bão hoà của nó trong từ trường ngoài. Các hạt trong đa tinh thể cũng có từ hưởng giống như trong đơn tinh thể.



Hình 11.14. Cấu trúc miền từ của sắt từ. Các véctơ từ hoá của các domain (biểu diễn bằng các mũi tên) khép kín nhau, như vậy tổng năng lượng của cả mẫu thấp.

Theo Weiss, các mẫu sắt từ bao gồm các vùng nhỏ gọi là domain hay miền từ; trong mỗi domain từ hoá bão hoà. Chiều của các véctơ từ hoá không cùng một hướng và tổng véctơ từ hoá của cả mẫu bằng 0 (hình 11.14).

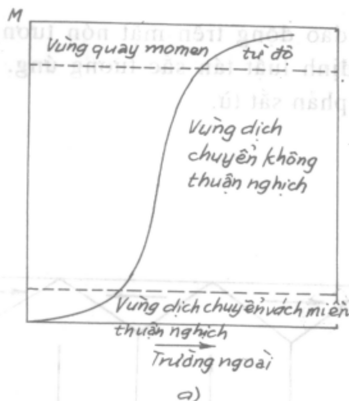
Dưới tác dụng từ trường ngoài tăng, mẫu được từ hoá và quá trình này được chia thành hai giai đoạn độc lập:

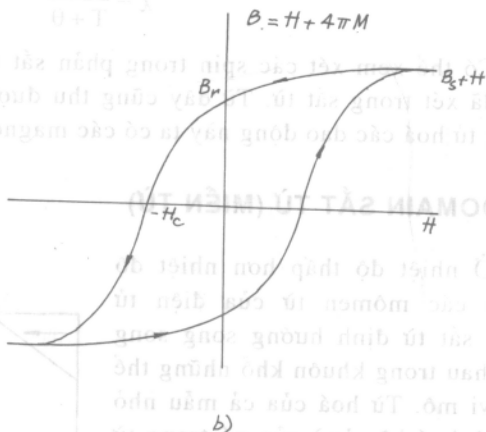
1. Khi trường ngoài yếu, các domain có véctơ từ hoá định hướng thuận lợi với hướng từ trường sẽ lớn dần lên, còn các domain định có hướng véctơ từ hoá ngược lại sẽ thu nhỏ lại. Đây là quá trình dịch chuyển vách miền.

2. Trong từ trường mạnh các véc tơ từ hoá quay theo hướng từ trường.

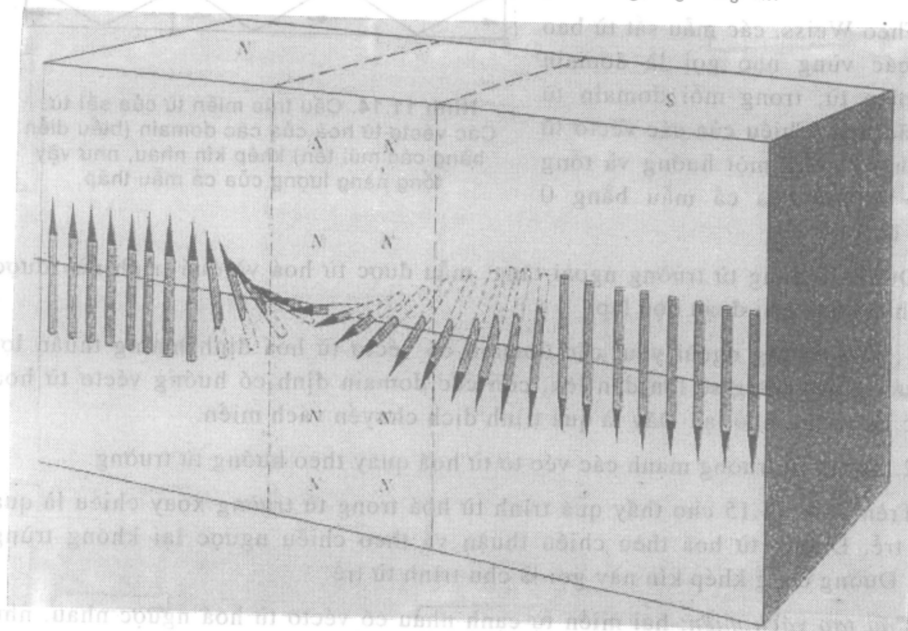
Trên hình 11.15 cho thấy quá trình từ hoá trong từ trường xoay chiều là quá trình trễ. Đường từ hoá theo chiều thuận và theo chiều ngược lại không trùng nhau. Đường cong khép kín này gọi là chu trình từ trễ.

Cấu tạo vách miền: hai miền từ cạnh nhau có véctơ từ hoá ngược nhau, như vậy các spin ở vùng biên giới của chúng cần có sắp xếp chuyển tiếp. Trên hình 11.16 là mô hình vách miền của Block; các spin càng ở gần vách miền càng thay đổi định hướng so với véc tơ từ hoá tổng cộng trong domain. Như vậy việc thay đổi định hướng của các spin trong hai domain cạnh nhau là liên tục.





Hình 11.15. Các giai đoạn của quá trình từ hoá trong từ trường ngoài (a) và chu trình từ trễ (b): H_C - lực khử từ, trường tác dụng ngược lại để giá trị véctơ từ hoá trong mẫu bằng 0; B_r - cảm ứng từ dư khi $H = 0$; B_S - cảm ứng từ bão hoà là giá trị giới hạn của B trong trường ngoài tăng; $M_S = B_S/4\pi$.



Hình 11.16. Cấu trúc vách miền Block; vùng chuyển tiếp trong sắt có độ dày cỡ 300 hằng số mạng.

Vật liệu từ: Trong công nghiệp người ta sử dụng nhiều vật liệu từ như sắt từ hoặc ferrit từ. Các vật liệu này được chia làm hai loại:

Vật liệu từ mềm có yêu cầu H_C nhỏ M_S lớn nhưng tổng diện tích của chu trình từ trễ phải nhỏ. Ví dụ như tôn silic được dùng làm biến thế hay lõi các động cơ điện, tần số của dòng ở đây là 50 hoặc 60 Hz. Đối với vùng tần số cao hơn người ta sử dụng các vật liệu đắt tiền khác như Péc-ma-lôi (80% Ni - 20% Fe). Trong vùng tần số sóng radio hay TV người ta sử dụng các ferrit từ vì điện trở của chúng cao nên tổn hao thấp. Ngày nay vật liệu từ vô định hình đang được nghiên cứu để đưa vào sử dụng.

Vật liệu từ cứng yêu cầu có H_C lớn dùng để chế tạo các nam châm vĩnh cửu. Các vật liệu này là các hợp kim trên cơ sở sắt hay các ferrit có cơ sở oxyt nhóm sắt. Trong cấu trúc của chúng có các hạt sắt từ tản mạn ở pha thứ hai tạo thành vật liệu dị thể. Việc pha tạp thêm các ion đất hiếm vào có thể thu được các tính chất từ theo ý muốn.

Chương XII

CHẤT RẮN VÔ ĐỊNH HÌNH

Khác với chất rắn tinh thể đã nghiên cứu trong các chương trên, chất rắn vô định hình có cấu trúc vô trật tự hay trật tự gần. Sự sắp của các nguyên tử xung quanh mỗi nguyên tử khác nhau. Phép tịnh tiến và các phép đối xứng khác cũng không ứng dụng được.

§1. ẢNH NHIỄU XẠ

Khi nghiên cứu vô định hình hoặc chất lỏng bằng nhiễu xạ rơngen hoặc nơtron người ta thu được các vành nhiễu xạ nhoè, chứ không sắc nét như của tinh thể. Nhưng những mẫu tinh thể có kích thước hạt rất nhỏ cũng cho ảnh nhiễu xạ giống như của vô định hình.

Dựa vào các vành nhiễu xạ, thông thường 4 vành người ta xác định hàm phân bố xuyên tâm của vô định hình nhờ phép phân tích Fourier. Hàm này cho biết trung bình số nguyên tử tại một khoảng cách nào đó đối với một nguyên tử đã cho trước.

Ta có thể xem xét cường độ nhiễu xạ, bắt đầu như trong mục 6 chương 1, nhưng thay cho véc tơ mạng nghịch $\vec{G}$ của tinh thể, ta lưu ý đến sự tuỳ ý của $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$. Biên độ sóng nhiễu xạ trên vô định hình sẽ là:

$$S(\Delta\vec{k}) = \sum_m f_m \exp(-i\Delta\vec{k}.\vec{r}_m) \qquad (12.1)$$

trong đó f_m là số nhân nguyên tử; tổng lấy theo toàn bộ các nguyên tử trong mẫu (vùng tham gia nhiễu xạ).

Cường độ tia nhiễu xạ theo hướng $\Delta\vec{k}$ là:

$$I = S^*S = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp[i\Delta\vec{k}.(\vec{r}_m - \vec{r}_n)] \qquad (12.2)$$

Đơn vị tính theo tán xạ bởi một điện tử. Nếu α là góc giữa $\Delta\vec{k}$ và $\vec{r}_m - \vec{r}_n$ thì:

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(iK.r_{mn}.\cos\alpha) \qquad (12.3)$$

K là giá trị của $\Delta\vec{k}$ còn r_{mn} là giá trị của $\vec{r}_m - \vec{r}_n$. Trong vô định hình véc tơ $\vec{r}_m - \vec{r}_n$ có thể có tất cả mọi định hướng. Do đó ta lấy trung bình số nhân pha theo cầu:

$$\langle \exp(iKr\cos\alpha) \rangle = \frac{1}{4\pi} 2\pi \int_{-1}^{1} d(\cos\alpha) \exp(iKr_{mn}\cos\alpha) = \frac{\sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}} \qquad (12.4)$$

Thay (12.4) vào (12.3) ta được kết quả Debye cho cường độ nhiễu xạ:

$$I = \sum_m \sum_n \frac{f_m f_n \sin K.r_{mn}}{Kr_{mn}} \qquad (12.5)$$

1.1. Vô định hình đơn nguyên tử

Nếu chỉ có một loại nguyên tử thì $f_m = f_n = f$ và đưa ra khỏi tổng trong (12.5) với m = n. Đối với mẫu có N nguyên tử có:

$$I = Nf^2 [1 + \sum_m \frac{\sin K.r_{mn}}{Kr_{mn}}] \qquad (12.6)$$

Tổng lấy theo tất cả m nguyên tử trừ m = n. Nếu ρ(r) là nồng độ nguyên tử tại khoảng cách r tới nguyên tử đã định thì (12.6) có thể viết:

$$I = Nf^2 [\ 1 + \int_0^R dr 4\pi r^2 \rho(r)(\sin Kr)/Kr\ ] \qquad (12.7)$$

trong đó R là bán kính mẫu có giá trị lớn. Cho ρ_0 là khối lượng riêng trung bình, có thể viết (12.7) dưới dạng:

$$I = Nf^2 \ \{1 + \int_0^R dr 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0](\sin Kr)/Kr + (\rho_0 / K) \int_0^R dr 4\pi \sin Kr\} \quad (12.8)$$

Tích phân thứ 2 trong (12.8) đóng góp nhiễu xạ của nồng độ đồng đều có thể bỏ qua khi R → ∞.

1.2. Hàm phân bố xuyên tâm

Để thuận tiện ta lấy:

$$S(K) = I/Nf^2 \qquad (12.9)$$

Từ (12.8) bỏ qua tích phân thứ 2 ta có:

$$S(K) = 1 + \int_0^\infty dr 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0](\sin Kr)/Kr \qquad (12.10)$$

Ta định nghĩa hàm phân bố xuyên tâm g(r) như sau:

$$\rho(r) = g(r).\rho_0 \qquad (12.11)$$

Do đó (12.10) trở thành:

$$S(K) = 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^\infty dr[g(r) - 1]r^2 (\sin Kr)/Kr$$

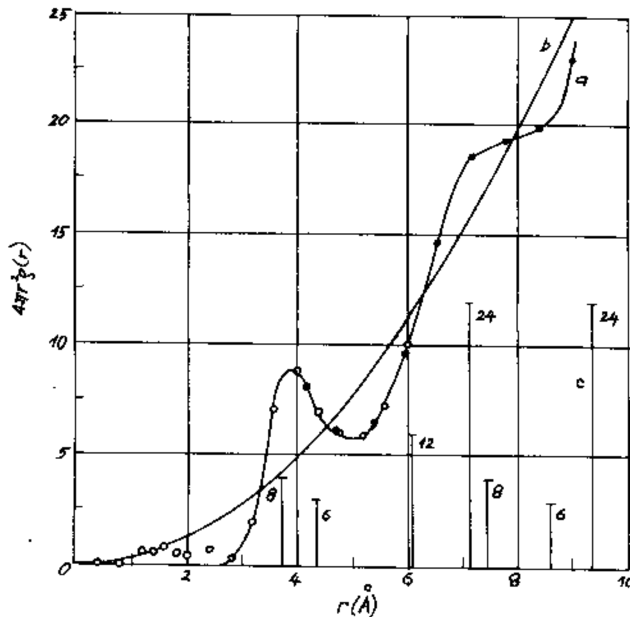
$$= 1 + \rho_0 \int dr[g(r) - 1]\exp(i\vec{K}.\vec{r}) \qquad (12.12)$$

Theo định lý tích phân Fourier cho 3 chiều:

$$g(r) - 1 = \frac{1}{8\pi^3\rho_0} \int d\vec{K}[S(K) - 1]\exp(-i\vec{K}.\vec{r})$$

$$g(r) - 1 = \frac{1}{8\pi^3\rho_0 r} \int dK[S(K) - 1]K \sin Kr \qquad (12.13)$$

Hệ thức (12.13) cho phép tính hàm phân bố xuyên tâm g(r) khi đo được số nhân cấu trúc S(K). Kết quả đối với Natri lỏng được trình bày trên hình 12.1.



Hình 12.1.

a) Hàm phân bố xuyên tâm $4\pi r^2\rho(r)$ của Natri lỏng; b) Mật độ trung bình $4\pi r^2\rho_0$; (c) Phân bố các nguyên tử xung quanh trong tinh thể Natri.

§2. KÍCH THÍCH NĂNG LƯỢNG THẤP TRONG CHẤT RẮN VÔ ĐỊNH HÌNH

Các kết quả thực nghiệm về tính chất nhiệt của vô định hình ở nhiệt độ thấp khác hẳn với của tinh thể và còn chưa được giải thích bằng mô hình cấu trúc vô định hình.

Đối với tinh thể ở nhiệt độ thấp $C_V \sim T^3$ và được giải thích bằng mô hình phonon âm của Debye (xem chương 4). Đối với vô định hình cũng tương tự, nhưng những nghiên cứu thực nghiệm cho thấy nhiệt dung vô định hình dưới 1K vượt khỏi các đóng góp Debye tới 1000 lần. Một đặc tuyến tuyến tính bất thường của các giá trị có thể so sánh được trong hầu như tất cả chất rắn vô định hình. Đó là do hậu quả của bản chất trạng thái trong vô định hình. Theo Hunklinger tính chất vô định hình bắt nguồn từ hệ dao động hai mức, chứ không phải nhiều mức như tinh thể. Hệ sẽ được bão hoà bởi trường phonon mạnh giống như từ trường mạnh bão hoà của hệ hai spin trong từ tính.

2.1. Tính nhiệt dung

Xét chất rắn vô định hình với nồng độ N của hệ hai mức năng lượng thấp. Hai mức này tách khỏi nhau khoảng Δ phải nhỏ hơn giới hạn $k_B\theta$ của Debye.

Lấy $\tau = k_BT$, hàm riêng phần của một trong các hệ là:

$$Z = \exp(\Delta/2\tau) + \exp(-\Delta/2\tau) = 2\cosh(\Delta/2\tau) \qquad (12.14)$$

Nhiệt năng trung bình là:

$$U = -\frac{1}{2}\Delta\tanh(\Delta/2\tau) \qquad (12.15)$$

Và nhiệt dung của hệ đơn là:

$$C_V = K_B(\partial U/\partial T) = k_B(\Delta/2\tau)^2\text{sech}^2(\Delta/2\tau) \qquad (12.16)$$

Giả thiết là Δ phân bố quy luật từ $\Delta = 0$ đến $\Delta = \Delta_0$. Giá trị trung bình của C_V là:

$$C_V = (k_B/4\tau^2)\int_0^{\Delta_0} d\Delta(\Delta^2/\Delta_0)\text{sech}^2(\Delta/2\tau)$$

$$= \left(\frac{2k_B\tau}{\Delta_0}\right)\int_0^{\Delta_0/2\tau} dx.x^2\,\text{sech}^2x \qquad (12.17)$$

Tích phân này không giải một cách đơn thuần được. Có hai giới hạn:

Nếu $\tau << \Delta_0$, thì $\text{sech}^2x \approx 1$ trong khoảng từ $x = 0$ đến $x = 1$; và $\text{sech}^2x \approx 0$ đối với $x > 1$. Giá trị tích phân gần bằng 1/3 nên:

$$C_V \approx 2k_B^2T/3\Delta_0 \qquad (12.18)$$

Nếu $\tau >> \Delta_0$ thì giá trị tích phân gần bằng $(1/3).(\Delta_0/2k_BT)^3$, vậy:

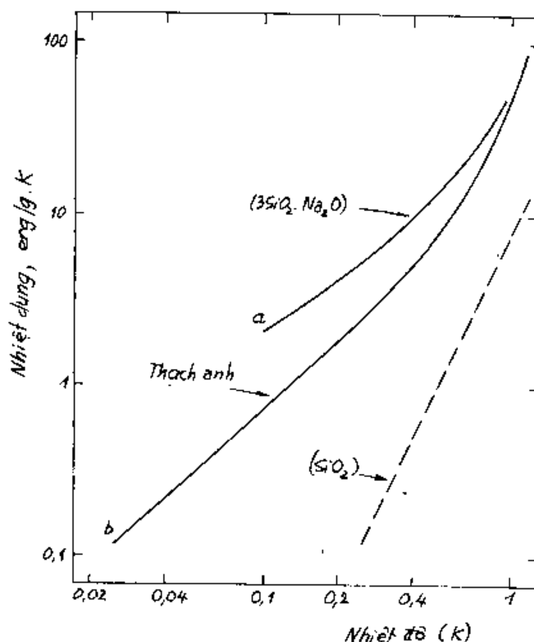
$$C_V \approx \Delta^2_0/12k_BT^2 \tag{12.19}$$

(12.19) tiến đến 0 khi T tăng. Đây là kết quả thú vị về hai mức trong vô định hình. Còn (12.18) có thể so sánh trực tiếp với mô hình khí điện tử đã cho $C_V \sim T$.

Ta tính thử cho vô định hình với $N \sim 10^{17}$ cm^{-3}, trong vùng năng lượng thấp từ 0 đến 1K. Có thể nhận giá trị đặc trưng bất thường theo (12.18); đối với T = 0,1K và Δ_0/k_B = 1K thì $C_V \approx (2/3).Nk_B\,(0,1) \approx 1$ erg cm^{-3}K^{-1}.

Trong khi đó tính cho phonon theo (4.21): $C_V \approx 2,8.10^{-2}$ erg cm^{-3}K^{-1} nhỏ hơn của vô định hình.

Trên hình 12.2 là kết quả thực nghiệm của thuỷ tinh thạch anh SiO_2 theo $C_V = c_1T + c_2T^3$ trong đó c_1 = 12 erg g^{-1}K^{-2} và c_2 = 18 erg g^{-1}K^{-4}.



Hìn' 12.2. Nhiệt dung của thuỷ tinh thạch anh và SiO_2Na_2O phụ thuộc vào nhiệt độ dưới 1K $C_V \sim T$. Đường gạch tính cho thuỷ tinh thạch anh theo công thức Debye.

2.2. Độ dẫn nhiệt

Độ dẫn nhiệt của thuỷ tinh rất thấp. Tính toán dưới đây chỉ giới hạn trong khoảng nhiệt độ phòng, còn ở nhiệt độ dưới 1K quá trình khống chế bởi hệ phonon bước sóng dài hai trạng thái hay trạng thái xuyên hầm đầy bí hiểm như đã nói trong đóng góp nhiệt dung trên.

Theo (4.24) độ dẫn nhiệt phonon: $K = \frac{1}{3}Cvl$, trong đó: C - nhiệt dung một đơn vị thể tích, v - vận tốc trung bình của phonon, l - bước chạy tự do của phonon. Nếu lấy: $K \approx 1,4.10^{-2}$J cm^{-1}s^{-1}K^{-1}, $c \approx 1,6$.J cm^{-3}K^{-1}, $<v> \approx 4,2.10^5$ cms^{-1} thì $l \approx 6.10^{-8}$cm, giá trị này cùng cỡ của vô định hình. Giá trị này của phonon cho thấy bước chạy tự do rất ngắn. Ở nhiệt độ phòng (trên nhiệt độ Debye) hầu hết

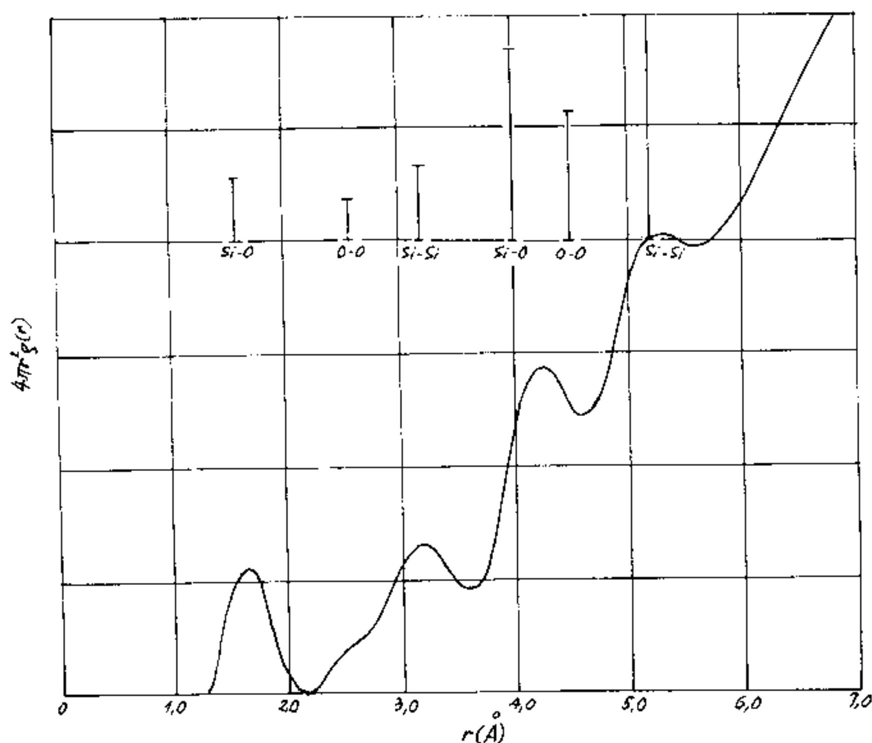
các các phonon có nửa bước sóng cỡ khoảng cách giữa các nguyên tử. Đó là do quá trình khử pha.

§3. MỘT SỐ VẬT LIỆU VÔ ĐỊNH HÌNH

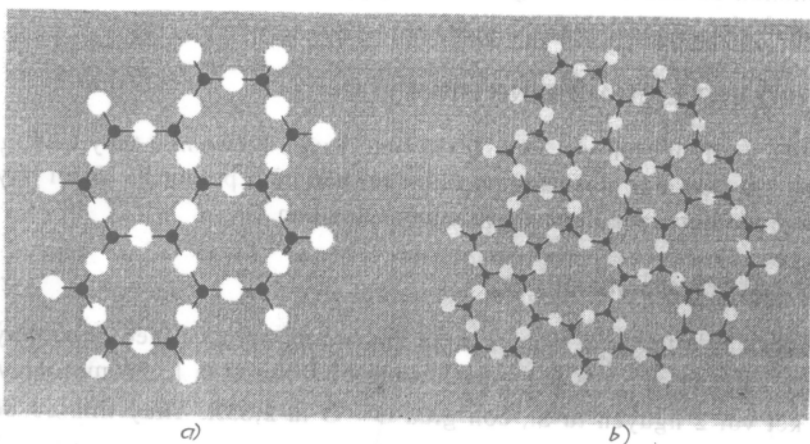
Vật liệu vô định hình vừa có loại vật liệu truyền thống như thuỷ tinh, gốm... vừa có loại vật liệu mới như băng hợp kim từ, bán dẫn, polymer... Dưới đây giới thiệu một số vật liệu đang được nhiều người quan tâm.

3.1. Thuỷ tinh thạch anh SiO_2

Trên hình 12.3 là đồ thị hàm phân bố xuyên tâm $4\pi r^2\rho(r)$ theo r của thuỷ tinh SiO_2 (thạch anh nấu chảy). Khoảng cách trung bình Si - O là 1,62Å một nguyên tử oxy liên kết với 2 nguyên tử Si, còn giữa O - O là 2,65Å. Thuỷ tinh có độ dẫn nhiệt thấp là do cấu trúc lưới tình cờ (hình 12.4).



Hình 12.3. Đồ thị phân bố xuyên tâm của thuỷ tinh thạch anh SiO_2. Phân tích Fourier cho vị trí các cực đại ứng với khoảng cách giữa các nguyên tử Si hay O. Diện tích dưới đường cong cho số các nguyên tử láng giềng tại khoảng cách đó. Vị trí các đoạn thẳng đứng là khoảng các giữa các nguyên tử ghi dưới, độ cao của chúng là diện tích dưới đường cong.



Hình 12.4. Sơ đồ hai chiều để so sánh:
a. Cấu trúc lưới tuần hoàn của tinh thể; b. Cấu trúc lưới tình cờ, vô trật tự của thạch anh.

3.2. Thuỷ tinh

Về nguyên tắc không có điểm chuyển pha lỏng - rắn của thuỷ tinh. Người ta quy ước nhiệt độ T_g, nếu $T > T_g$ thuỷ tinh coi là lỏng, còn $T < T_g$ thuỷ tinh rắn. Vật liệu được coi là thuỷ tinh nếu độ nhớt của nó đạt được 10^{12} Nsm^{-2} (trong hệ SI). Còn của nước tại 0^0C là $1,8.10^{-3}Nsm^{-2}$.

Độ nhớt của thuỷ tinh được xác định theo công thức:

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{c}l \qquad (12.20)$$

trong đó: η là độ nhớt; ρ là khối lượng riêng, $\bar{c}$ là vận tốc nhiệt trung bình và l là bước chạy tự do trung bình.

Trong chất lỏng l cỡ khoảng cách giữa hai phân tử. Lấy $\rho = 2$ gcm^{-3}; $\bar{c} = 10^5$ cms^{-1} và $l = 5.10^{-8}$ cm có $\eta_{min} = 3.10^{-4}$ Nsm^{-2}. Nhưng trong thạch anh và thuỷ tinh cần để ý đến hàng rào thế và tác dụng của nhiệt độ kích hoạt các phân tử chuyển động nên:

$$\eta = \eta_{min}.\exp(E/k_BT) \qquad (12.21)$$

trong đó E - năng lượng kích hoạt.

Ở nhiệt độ $T_g = 2000$ K thì $k_BT_g = 2,7.10^{-13}$ erg và E = 6 eV. Thể thạch anh năng lượng kích hoạt cỡ 1 eV, còn ở thể không phải thuỷ tinh năng lượng kích hoạt cỡ 0,01 eV.

Để gia công thạch anh cần nhiệt độ cỡ 2000 K. Để làm thấp nhiệt độ gia công xuống 1000^0C, người ta pha thêm 25% NaO_2.

3.3. Sợi cáp quang

Sợi thuỷ tinh dùng để truyền các tín hiệu ánh sáng đi xa trên nguyên lý phản xạ toàn phần. Sợi thạch anh làm mất 50% cường độ ánh sáng sau 15 km. Ngày nay người ta chế tạo được các sợi cáp quang có thể kết nối trên khoảng cách 100 km và thay thế cho cáp đồng trong kỹ thuật viễn thông. Hơn thế nữa, tốc độ truyền trong sợi quang rất cao.

3.4. Vật liệu từ vô định hình

Hợp kim từ được làm nguội nhanh bằng cách phun hợp kim nóng chảy lên các tang trống bằng đồng lạnh quay cho các băng từ vô định hình. Những băng từ vô định hình được quan tâm vì đây là vật liệu đẳng hướng sẽ không có năng lượng từ dị hướng như của tinh thể. Ngoài ra các thông số như lực khử từ nhỏ, tổn hao từ trễ nhỏ, độ từ thẩm cao và điện trở suất cao. Vật liệu thương phẩm còn gọi là thuỷ tinh kim loại (metglas).

Thành phần của metglas gồm các kim loại chuyển tiếp như Fe, Co và Ni chiếm cỡ 80% với các phi kim loại như B, C, Si, P và Al. Các chất phi kim loại có nhiệt độ nóng chảy thấp có tác dụng làm đông kết metglas ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của kim loại chuyển tiếp và tạo cấu trúc ổn định. Ví dụ $Fe_{80}B_{20}$ có $T_g = 441^{0}C$ trong khi Fe nguyên chất có nhiệt độ nóng chảy là $1538^{0}C$.

Các metglas có tính chất từ ưu việt: nhiệt độ Curie $T_C = 647K$, lực khử từ chỉ khoảng 0,006 đến 0,04 G.

Để đạt được các vật liệu có lực khử từ cao người ta cũng dùng phương pháp nấu như trên nhưng giảm tốc độ nguội để thu được cấu trúc vi tinh thể tối ưu cho các miền từ. Đây là pha cấu trúc giả ổn định. Người ta đã đạt được $H_C = 7,5$ KG đối với hợp kim $Nd_{0,4}Fe_{0,6}$ bằng tốc độ phun 5 ms^{-1}.

3.5. Bán dẫn vô định hình

Bán dẫn vô định hình thường là màng mỏng được chế tạo bằng phương pháp bốc bay hoặc phún xạ catot lên bề mặt đế siêu lạnh.

Mô hình vùng năng lượng của tinh thể không áp dụng được. Có thể coi độ dẫn giống độ dẫn riêng, cả điện tử và lỗ đều là hạt dẫn và bị tán xạ mạnh bởi cấu trúc vô trật tự. Trong tinh thể mức Fermi được xác định tại giữa vùng cấm, song nó bị dịch lên hoặc xuống nếu có sai hỏng hoặc tạp chất. Trong vô định hình cũng hình thành khe năng lượng và các mức như thế nhưng không thống nhất trong cả mẫu. Có thể nói, đáy vùng dẫn di động.

Các bán dẫn vô định hình được nghiên cứu nhiều nhất là loại cấu trúc bốn mặt như Si, Ge và nhóm thuỷ tinh chalcogen sulfur, selenium, tellurium.

Bán dẫn vô định hình là vật liệu tương lai để chế tạo các pin mặt trời với giá thành rẻ hơn loại tinh thể hiện nay đang dùng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] *Ch. Kittel.* Introduction to Solide State Physics. 6th edition John Wiley & Sons. Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1986.

[2] *R. W. Cahn.* Physical Metallurgy. University of Sussex, England. North-Holland Publishing Compagny, Amsterdam 1965. *(Bản tiếng Nga: Phizicheskoe Metallovedenie, Mir, Moskva, 1968).*

[3] *Ch. Weissmantel, C. Hamann.* Grundlagen der Festkoeperphysik. Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg - Leizig, 1995.

[4] *Neil W. Ashcroft, N. David Mermin.* Solid State Physics. Saunders College Publishing, 1975.

[5] *Konrad Kopitzki.* Einfuerung in die Festkoeperphysik. B. G. Teubner Stuttgart, 1993.

[6] *F. Blatt.* Physics of electronic conduction in solids. Mc Graw-Hill Book Compagny, 1968. *(Bản tiếng Nga: Phyzika electronnoi provodimosti v tvordyx telax Mir, Moskva, 1971).*

[7] *Harald Ibach Hans Lueth.* Solid State Physics. Springer, Aachen, 1995.

[8] *R. Weiss.* Solid State Phyics for Metallurgist, Pergamon Press 1963. *(Bản tiếng Nga: Phyzika tvordogo tela, Atomizdat. Moskva, 1968).*

[9] *Ch. A. Wert, Robb. M. Thomson.* Physics of Solids, Mc Graw-Hill Book Company 1964. *(Bản tiếng Nga: Phyzika tvordogo tela, Mir, Moskva 1969).*

MỤC LỤC



GIÁ: 29.000đ